



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Flüssigkeitstransport durch elektrische Krafteinwirkung an Fluid-Fluid-Grenzflächen

Sinn, Nico
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00011852>

Lizenz:



CC-BY-NC-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Non-commercial, Share-alike

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 16 Department of Mechanical Engineering

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/11852>

Flüssigkeitstransport durch elektrische Krafteinwirkung an Fluid- Fluid-Grenzflächen

Dissertation

Nico Sinn, M.Sc.

Fachgebiet Nano- und Mikrofluidik

Fachbereich Maschinenbau, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Flüssigkeitstransport durch elektrische Krafteinwirkung an Fluid- Fluid-Grenzflächen

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Nico Sinn, M.Sc.


aus Wolfenbüttel

Berichterstatter: Prof. Dr. Steffen Hardt
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt

Tag der Einreichung: 23.07.2019
Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2019

Darmstadt 2019

D17



Sinn, Nico: Flüssigkeitstransport durch elektrische Krafteinwirkung an Fluid-Fluid-Grenzflächen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020
Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-SA 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>





Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit ist der Transport von Flüssigkeiten mit Hilfe von elektrischen Feldern. Dabei werden zwei Arten des Transports experimentell betrachtet, zunächst im ersten Teil der Transport von diskreten Tropfen, danach der kontinuierliche Transport von Flüssigkeiten in Kanälen.

Im ersten Teil wurde eine Methode entwickelt und anschließend untersucht, mit der wässrige Tropfen auf festen Oberflächen kontrolliert bewegt und gezielt positioniert werden können. Dazu wurde die Methode der Dielektrophorese genutzt, mit der es möglich ist, mit inhomogenen elektrischen Feldern berührungslos Kräfte zu erzeugen. Solche Stellen gibt es beispielsweise an Orten variierender relativer Permittivität. Bei millimetergroßen Wassertropfen ($\epsilon_r \approx 80$) in umgebender Luft ($\epsilon_r \approx 1$) konnten so Kräfte im Bereich bis etwa $20 \mu\text{N}$ erzeugt werden. Dazu wurden Gleichspannungsfelder eingesetzt, deren Stärken nur knapp unterhalb der elektrischen Durchschlagfeldstärke von Luft lagen (etwa 1 kV/mm). Es wurden verschiedene superhydrophobe Oberflächen auf ihre Eignung als Grundsubstrat für die gewünschte Tropfenbewegung getestet, letztlich wurden aber nur mit einer Silikonöl-imprägnierten hydrophoben Oberfläche gute Ergebnisse erzielt. Die produzierten Oberflächen zeigten mit Wassertropfen einen Kontaktwinkel von 100° und zeichneten sich durch das Fehlen eines Abrollwinkels aus, d.h. es kam zu keinem Pinning oder Anhaften der Tropfen auf der Oberfläche. Weiterhin erfordern die hergestellten Oberflächen einen im Vergleich zu strukturierten superhydrophoben Oberflächen geringen Produktionsaufwand bei dennoch hoher Homogenität und Robustheit der Oberflächen. Dadurch konnten die Messungen der Tropfengeschwindigkeit mit einer äußerst guten Wiederholgenauigkeit durchgeführt werden. Auf diese Weise wurden Geschwindigkeiten von über einem Zentimeter pro Sekunde erreicht.

Um die Ergebnisse mit theoretischen Erwartungen zu vergleichen und somit das Modell zur Erklärung der Kräfte zu validieren, wurden diese numerisch berechnet. Dabei wurden mit der Finite-Elemente Software COMSOL die Kräfte auf stationäre, deformierbare Tropfen an mehreren Positionen durchgeführt. Die Vereinfachung der Stationarität konnte angenommen werden, da durch eine Erhöhung der Tropfenviskosität mit Glycerin die Reynoldszahl hinreichend abgesenkt werden konnte, sodass unter den gegebenen Bedingungen an jedem Punkt der Bewegung von einer quasistationären Bewegung im Kräftegleichgewicht ausgegangen werden konnte. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Experimenten zeigt eine hervorragende Übereinstimmung, sowohl qualitativ als auch quantitativ.

Der zweite Teil der Arbeit handelt von einer vorgeschlagenen Verbesserung von elektroosmotischen Pumpen. Dazu sollte mit Hilfe einer superhydrophoben Oberfläche eine Luft-Wasser Grenzfläche in einem Elektroosmose-Strömungskanal aufgebaut werden, die durch ein zur Grenzfläche senkrechtes elektrisches Feld aufgeladen wird. Somit kann die antreibende Wirkung des primären Elektroosmosefeldes (in Strömungsrichtung) effizienter genutzt werden, als es bei herkömmlichen Kanälen mit festen Wänden und entsprechenden Reibungsverlusten der Fall ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass der Effekt existiert, jedoch verhindert ein zuvor nicht bedachtes Strömungsphänomen die geplante Nutzung. Dieses Phänomen ist vermutlich eine Marangoni-Strömung durch an der Grenzfläche adsorbierte oberflächenaktive Substanzen, deren immanentes Auftreten bereits in kleinen Spuren ausreichend ist zur massiven Störung oder Unterbindung des erwünschten Effekts.



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	12
1 Motivation & Einleitung	13
2 Tropfenmanipulation	15
2.1 Physikalische Grundlagen	15
2.1.1 Grenzflächen und Grenzflächenspannung	15
2.1.2 Benetzung	16
2.1.3 Kontaktwinkel	17
2.2 Bisherige Lösungsansätze & Stand der Technik	18
2.2.1 Elektrowetting	18
2.2.2 Dielektrophorese	22
2.2.3 Surface Acoustic Wave	23
2.3 Dielektrophorese: Herleitung	25
2.4 Experimentelle Umsetzung	29
2.4.1 Experimenteller Aufbau & Methode	29
2.4.2 Geschwindigkeitsmessungen	34
2.4.3 Notwendige Oberflächeneigenschaften	35
2.4.4 Produktion von superhydrophoben Aluminiumoberflächen	39
2.4.5 Versuche mit SHS-Aluminium	39
2.4.6 Produktion von superhydrophoben Polymeroberflächen	40
2.4.7 Versuche mit superhydrophoben Polymeroberflächen	46
2.4.8 Produktion von superhydrophoben Polymeroberflächen mit PVC-Beschichtung	46
2.4.9 Versuche mit superhydrophoben Polymeroberflächen mit PVC-Beschichtung	47
2.4.10 Produktion von Liquid Infused Surfaces	50
2.4.11 Oleoplaning	54
2.4.12 Ramanspektroskopie-Messung der Silikonölschichtdicke unter einem Tropfen	56
2.4.13 NMR-Messung der Silikonölschichtdicke	59
2.4.14 Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen	62
2.4.15 Maximalgeschwindigkeiten	63
2.4.16 Ausschluss von Effekten durch Polarität, Tropfenvorladung, Salzkonzentration	67
2.4.17 Modellevaluierung mithilfe der DEP-Kraft	68
2.5 Beschreibung der Versagensmodi: Brücken und Blitze	76
2.6 Simulation	80
2.6.1 Überblick: Modell & Funktionsweise	80
2.6.2 Ergebnisse	85
2.7 Vergleich Ergebnisse: Simulation – Experiment – Analytische Lösung	87
2.8 Zusammenfassung & Fazit	89
2.9 Fortführende Untersuchungen: Multidrop	90

3.....Verbesserter elektroosmotischer Fluss	97
3.1 Motivation	97
3.2 Grundidee	98
3.2.1 Elektrische Doppelschicht	100
3.3 Stand der Forschung	101
3.3.1 Elektroosmotischer Fluss	101
3.3.2 Elektroosmotischer Fluss auf superhydrophoben Oberflächen	102
3.3.3 Elektroosmotischer Fluss mit Zusatzelektroden in der Wand	102
3.4 Durchführung	103
3.4.1 Ursprungsversuch im großen Kanal	103
3.4.2 Herstellung der Oberflächen	106
3.4.3 Mikrokanal	107
3.4.4 Fluid 110	
3.4.5 AC/DC	111
3.5 Beobachtungen	112
3.5.1 Cassie-Wenzel Übergang	112
3.5.2 Strömung	114
3.6 Erklärungsansatz & Ergebnis	117
3.7 Fazit aEOF	119
4.....Abschlussfazit und Zusammenfassung	121
Abbildungsverzeichnis	125
Literaturverzeichnis	135



Abkürzungsverzeichnis

aEOF	Advanced electroosmotic flow
CAD	Computer-aided design
CVD	Chemical vapor deposition
DEP	Dielektrophorese
EOF	Electroosmotic flow
EtOH	Ethanol
EWOD	Electrowetting on dielectric
FAS	Fluoralkylsilan
GIF	German-Israeli-Foundation
ITO	Indium-tin-oxide
LIS	Liquid infused surface
NMR	Nuclear magnetic resonance
PDMS	Polydimethylsiloxan
PIV	Particle image velocimetry
POM	Polyoxymethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTV	Particle tracking velocimetry
PVC	Polyvinylchlorid
SAW	Surface acoustic wave
SHS	Superhydrophobic surface
SLIPS	Slippery liquid infused porous surface
THF	Tetrahydrofuran

1 Motivation & Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt den Massentransport von Flüssigkeiten mit elektrischen Feldern. Dabei wird im ersten Teil die Bewegung von wässrigen Tropfen auf verschiedenen präparierten, hydrophoben Oberflächen mit Hilfe elektrischer Felder durchgeführt und untersucht. Von besonderem Interesse sind dabei sogenannte „Liquid Infused Surfaces“ (LIS), mit denen der Großteil der Arbeiten durchgeführt wurde. Der zweite Teil der Arbeit handelt von der Umsetzung einer Technik zum Bau einer mikrofluidischen Pumpe auf Basis der Elektroosmose. Hierbei soll die bisherige Wirksamkeit maßgeblich dadurch verbessert werden, dass an einer superhydrophoben Oberfläche mit einer Hilfselektrode zusätzliche Grenzflächenladungen induziert werden, um die üblichen Fluidgeschwindigkeiten signifikant zu steigern.

Bei LIS handelt es sich um feste Oberflächen, die vollständig von einem Film aus Öl oder anderen, in der Regel nicht-wässrigen, Schmiermitteln benetzt werden. Bei vielen der in der Literatur beschriebenen Varianten handelt es sich um Oberflächen mit verschiedenen Arten von Mikrorauheiten („Slippery Liquid Infused Porous Surface“, SLIPS), bei denen die bevorzugte Benetzung durch die Ölphase durch die geometrische Form unterstützt wird. Diese Oberflächen wurden insbesondere seit den Arbeiten der Gruppen um Quéré [1] und McHale [2] etwa ab dem Jahr 2005 vielfach genutzt und charakterisiert. Von besonderem Interesse war und ist dabei stets das Verhalten von Tropfen auf den Oberflächen. Als aufgrund seiner Wichtigkeit für uns und unsere Welt naheliegendes Fluid wird für diese Tropfen meist Wasser oder eine wässrige Lösung verwendet. Die Benetzung der LIS mit dem Schmierfilm ist dabei üblicherweise so gut, dass ein Wassertropfen niemals in direkten Kontakt zum festen Substrat gelangt. Dies ist auch ein wesentlicher Unterschied zu den in der Forschung ebenfalls sehr populären superhydrophoben Oberflächen („Super-Hydrophobic Surface“, SHS), für die sich das Blatt der Lotuspflanze zum allgemein bekannten Standardbeispiel entwickelt hat. Bei SHS gibt es einen, wenn auch minimierten, direkten Kontakt zwischen Tropfenfluid und Feststoffoberfläche. Bei entsprechender Krafteinwirkung kann die Superhydrophobizität auch vollständig zusammenbrechen [3]. Bei den LIS ist das so nicht möglich, bzw. erst bei erheblich größeren Störungseinflüssen als bei SHS. Für die Untersuchung einer neuen Methode zur gezielten Bewegung von Tropfen sind also LIS vor allem aufgrund ihrer Robustheit bestens geeignet.

Die Bewegung bzw. der Transport von Flüssigkeiten ist grundlegend für eine Vielzahl von Anwendungen, sowohl als Werkzeug für vielfältige andere Forschungsarbeiten, als auch in Bereichen außerhalb der Forschungswelt. So sind speziell kleine Tropfen etwa als Behälter ohne feste Wand für biologische und chemische Untersuchungen denkbar. Auch in anderen

Bereichen ist die Manipulation nützlich, etwa in der Dosier- und Mischtechnik sowie bei der gezielten Platzierung von Flüssigkeiten oder auch von in Flüssigkeiten gelösten oder suspendierten Stoffen [4].

Um das Bedürfnis nach Tropfenmanipulationsmethoden zu bedienen, wird hier eine neue Methode entwickelt, die nahezu beliebige wässrige Tropfen bewegen kann. Bisher wird die Platzierung von Tropfen meist durch Pipettieren realisiert, wobei zwangsläufig ein Kontakt zwischen Fluid und Pipette zustande kommt. Auch andere mechanische Methoden interagieren mit dem Tropfen durch direkte Berührung mit entsprechend fragilen Instrumenten (z.B. in [5]), oder aber sie beruhen auf kompliziert aufgebauten Substraten (etwa beim Elektrowetting mit vielen kleinen, einzeln ansteuerbaren Elektroden [6]), Schallgeneratoren (Surface Acoustic Waves [7]) oder aufwendigen Laseranordnungen (etwa Optical Tweezer [8], optisch induziertem Marangoni-Effekt [9] oder Thermophorese [10]).

Im Anschluss an die Entwicklung der neuen Methode zur Bewegung von Tropfen auf wasserabweisenden Oberflächen wird diese quantitativ charakterisiert, insbesondere werden Untersuchungen zu maximal erreichbaren Geschwindigkeiten sowie zu den wirkenden Kräften durchgeführt. Diese Ergebnisse werden dann qualitativ wie quantitativ mit den Ergebnissen einer Serie von Finite-Elemente Simulationen verglichen, mit deren Hilfe die zuvor gemachten Annahmen zur Wirkungsweise des Antriebsmechanismus validiert werden.

Abgeschlossen wird das Thema Tropfentransport mit einer kurzen Vorstellung der Folgeaktivitäten, die sich aus den vorliegenden Untersuchungen ergeben können.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt den Transport von Fluidvolumen in abgeschlossenen Mikrokanälen anstatt in Form freier Tropfen auf Oberflächen. Hierbei soll eine Technologie zur Einsatzreife gebracht werden, die im Grundsatz in [11] vorgestellt wurde.

Grundlegend ist dabei, dass der bekannte Mechanismus der Elektroosmose modifiziert wird. Statt der wandnahen Ladungen im Fluid, die sich als Kompensation der nativ vorhandenen Wandladungen ansammeln, soll hier eine Ladung genutzt werden, die an der Gas-Flüssig-Grenzfläche des Cassie-Baxter Zustandes auf einer SHS mit Hilfe eines zusätzlichen elektrischen Feldes erzeugt wird. Die Herstellung der dazu nötigen Oberflächen und Mikrokanäle sowie nötige Versuchsaufbauten werden beschrieben, dazu Ergebnisse und deren Interpretation vorgestellt.

In allen Teilen dieser Arbeit werden Grundlagen immer wieder dann präsentiert, wenn sie benötigt werden. Diese Vorgehensweise ergibt sich, da sonst in einem dem Hauptteil vorgeschalteten Grundlagenteil viele spätere Entwicklungen vorweggenommen werden müssten.

2 Tropfenmanipulation

Wie schon in der Einleitung geschrieben, wird in diesem Kapitel die Entwicklung einer Methode zum Transport von wässrigen Tropfen auf Oberflächen dargestellt.

2.1 Physikalische Grundlagen

Im Folgenden sollen zunächst einige allgemeine Grundlagen der Tropfenbewegung erläutert werden. Weitere, speziell auf den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittene Erläuterungen finden sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit.

2.1.1 Grenzflächen und Grenzflächenspannung

Grundlegend für diese Arbeit sind Grenzflächen zwischen Fluiden. Als Grenzfläche bezeichnet man allgemein die Fläche zwischen zwei Phasen, die gleichzeitig auch die zusammenfallenden Berandungen der beiden Einzelphasen darstellt. Zwei Phasen sind dabei definiert als zwei stoffliche Volumen, die sich unter den gegebenen Bedingungen (thermischer, mechanischer und chemischer Zustand) nicht vermischen. Obwohl Grenzflächen scheinbar eigene Eigenschaften haben (z.B. optische Reflektion), gibt es doch keine „Grenzflächenteilchen“. Vielmehr werden Grenzflächen dadurch gebildet, dass die Moleküle eines jeden Mediums miteinander wechselwirken. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen Molekülen ineinander lösbarer Stoffe kohäsiver Natur, während die adhäsiven Wechselwirkungen mit nicht-mischbaren Stoffen eine geringere Stärke aufweisen. Befindet sich ein Molekül tief im Volumen („Bulk“) einer Phase, so ist es von gleichartigen Molekülen umgeben. Durch die kohäsiven Kräfte entsteht so ein energetisch günstiger Zustand. Befindet sich ein Molekül jedoch am Rand seiner Phase, so ist es nur teilweise von gleichartigen Molekülen umgeben, daher ist dieser Zustand energetisch weniger günstig als derjenige im Bulk (siehe Abbildung 1). Aus diesem Grund ist es für eine Gruppe an Molekülen (eine Phase) immer günstig, seine Oberfläche und damit seine Gesamtenergie zu minimieren. Dies wird erreicht durch die Bildung von kugelförmigen Tropfen, soweit keine weiteren Einflüsse vorliegen. Sichtbar ist dies etwa bei der Bildung von Tropfen in Schwerelosigkeit. Die Arbeit, die zur Vergrößerung der Oberfläche notwendig ist, wird Grenzflächenspannung σ genannt. Zugleich ist es auch die Kraft, mit der ein Längenelement der Grenzfläche gezogen werden muss, um sie zu vergrößern. Dies drückt sich auch in der Einheit von σ aus, denn $\left[\frac{J}{m^2}\right] = \left[\frac{N}{m}\right]$. Es gilt entsprechend der Abbildung 1:

$$\Delta W = F \cdot dx = \sigma \cdot L \cdot dx = \sigma \cdot dA.$$

Die Grenzflächenspannung ist umso größer, je stärker die Wechselwirkung der Moleküle der Phase und je schwächer die positive Wechselwirkung zum angrenzenden Medium (falls vorhanden) ist.

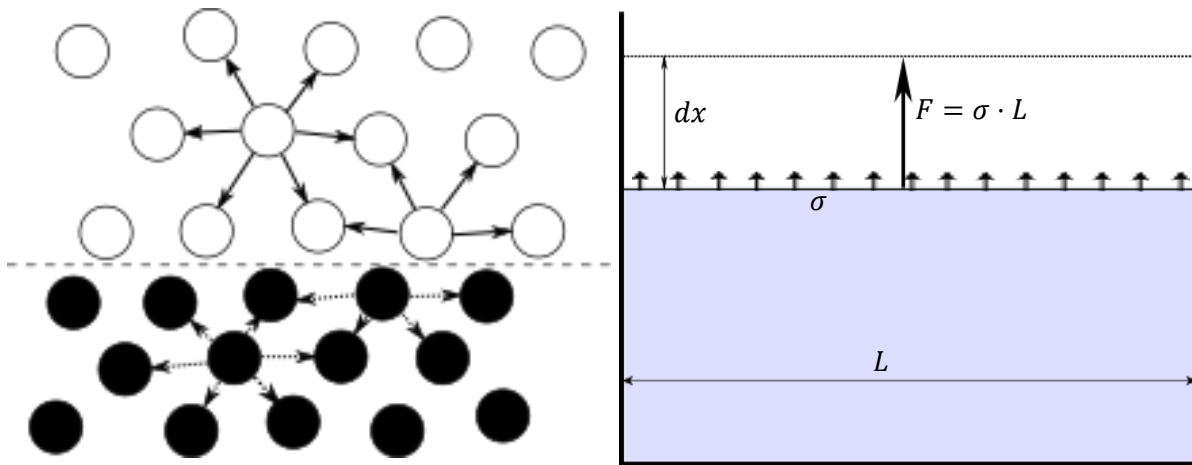


Abbildung 1: Links: Interaktion von Molekülen mit anderen Molekülen ihrer jeweiligen Phase (schwarz bzw. weiß). Durch das Fehlen kompatibler Moleküle auf der jeweils anderen Seite der Grenzfläche (gestrichelte Linie) können die Teilchen an der Grenzfläche nicht (bzw. nicht so gut) in Richtung der anderen Phase wechselwirken. Dadurch kommt es in Summe zu einer ins jeweilige Phaseninnere gerichteten Kraft. Rechts: Schema der zur Vergrößerung der Fläche benötigten Grenzflächenkraft (großer Pfeil) als Summation der Grenzflächenspannung über der Grenzfläche (kleine Pfeile). Handelt es sich dabei um einen Film (z.B. Seifenblase zwischen zwei Drähten) so wirkt die doppelte Kraft (Vorder- und Rückseite)

2.1.2 Benetzung

Wenn eine flüssige Phase in Kontakt mit einer festen Oberfläche kommt, so führen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der festen und der flüssigen Phase zu einer Benetzung. Je nachdem, wie gut diese Interaktion funktioniert, breitet sich dabei die Flüssigphase vollständig über die Oberfläche des Festkörpers aus (bzw. so weit, bis die Flüssigkeit auf eine monomolekulare Schicht verteilt und damit aufgebraucht ist) oder nicht. Im Fall der vollständigen Benetzung spricht man vom „Spreiten“ [12]. Bei einer partiellen Benetzung bildet sich am Rand der benetzten Fläche ein Kontaktwinkel θ , anhand dessen eine Oberfläche als gut ($\theta < 90^\circ$) oder schlecht benetzbar ($\theta > 90^\circ$) bezeichnet wird. Ist die Flüssigkeit Wasser oder eine wässrige Lösung, so spricht man von hydrophil und hydrophob. Eine Oberfläche, auf der Wasser spreitet, könnte somit auch als „superhydrophil“ bezeichnet werden, da der Kontaktwinkel hier 0° , also kleinstmöglich ist.

Um das Benetzungsverhalten zu charakterisieren, eignet sich neben dem Kontaktwinkel auch der Spreitparameter

$$S = \sigma_{s,g} - (\sigma_{l,g} + \sigma_{s,l}),$$

wobei s für den Feststoff (Solid), l für die Flüssigkeit (Liquid) und g für das Gas der üblicherweise umgebenden Atmosphäre (meist Luft) stehen, und $\sigma_{x,y}$ die Grenzflächenspannung zwischen den jeweiligen Phasen „x“ und „y“ darstellt. Der Spreitparameter leitet sich aus der geometrischen Überlegung her, dass für den Fall eines Kontaktwinkels nahe 0° die beiden Grenzflächenspannungen zwischen Flüssigkeit und Luft bzw. Feststoff zusammenfallen. Ist die Summe dieser beiden geringer als die Grenzflächenspannung zwischen Luft und Feststoff, so ist $S > 0$. Die Energie des Gesamtsystems kann dann am besten minimiert werden, indem die Luft-Fest Grenzfläche möglichst verschwindet. Dies geschieht, wenn die flüssige Phase sich maximal ausdehnt und „zwischen die beiden ungleichen Phasen schiebt“.

Das Konzept des Spreitens und des Spreitparameters lässt sich analog auch auf Systeme aus drei fluiden Phasen anwenden. Ein positiver Spreitparameter führt dann dazu, dass eine der drei Phasen vollständig von einer der beiden anderen umhüllt wird.

2.1.3 Kontaktwinkel

Wie schon beschrieben bildet sich am Rand einer Flüssigphase auf einer festen Oberfläche ein Kontaktwinkel aus. Dieser ergibt sich aus dem Gleichgewicht der wirkenden (Grenzflächen-)Kräfte der drei beteiligten Phasen (Fluid 1, Fluid 2 (meist Luft), feste Oberfläche). Es gilt dabei die Young'sche Gleichung, die eine Bilanz der Kräfte parallel zur Oberfläche des festen Substrats darstellt:

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{l,s} + \sigma_{l,g} \cdot \cos \theta.$$

Die zugehörigen Größen sind in Abbildung 2 dargestellt. Ein Einsetzen der Youngschen

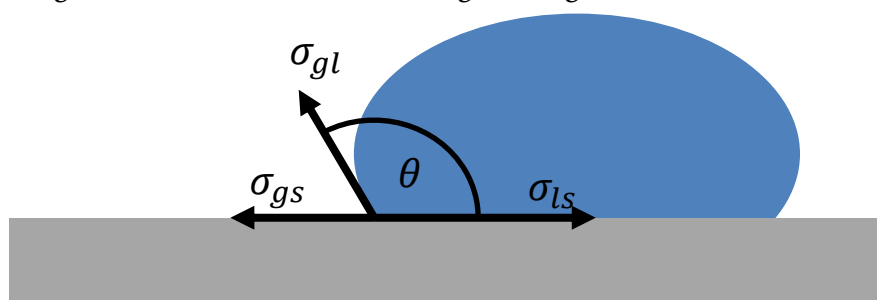


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Tropfen auf einer Oberfläche mit Kontaktwinkel θ und den jeweiligen Grenz-/Oberflächenspannungen σ_{ij} zwischen Substrat (solid), Tropfen (liquid) und Fluidphase (gas).

Gleichung in die Gleichung des Spreitparameters ergibt einen neuen Zusammenhang, mit dem die Größe des Spreitparameters aus messtechnisch zugänglichen Daten ermittelt werden kann, da die Ermittlung von Oberflächenspannungen von Festkörpern sonst nur schwer bis gar nicht möglich ist:

$$S = \sigma_{l,a} \cdot (\cos \theta - 1)$$

Es ist hier noch einmal klar ersichtlich, dass eine partielle Benetzung ($S < 0$) und die Existenz eines echten Kontaktwinkels direkt miteinander verknüpft sind.

Der hier beschriebene Kontaktwinkel θ wird auch makroskopischer Kontaktwinkel genannt. Insbesondere im mikroskopischen Bereich nahe der Kontaktlinie der drei beteiligten Phasen, gibt es auch einen mikroskopischen Kontaktwinkel [13]. Auch gibt es im Bereich von wenigen Nanometern bei der Dreiphasenkontaktlinie auf Molekülebene Abweichungen von der idealisierten, ebenen Grenzfläche und der Kontaktlinie. Es kommt zu thermischen Fluktuationen der Grenzflächenmoleküle, oder auch zur Anlagerung von verdunsteten Flüssigkeitsmolekülen an den Feststoff außerhalb des eigentlichen Tropfens. In manchen Fällen entstehen so sogenannte Vorläuferfilme („precursor film“, [14]). Diese mikroskopischen Eigenschaften sind in der vorliegenden Arbeit aber nicht von Relevanz.

2.2 Bisherige Lösungsansätze & Stand der Technik

Im Folgenden werden zwei bereits bekannte und in der Forschung angewandte Methoden der Tropfenbewegung vorgestellt, das Elektrowetting und die akustische Oberflächenwelle.

2.2.1 Elektrowetting

Eine wichtige Methode für den Transport von Flüssigkeiten ist das „Electrowetting“, bzw. „Electrowetting on dielectric“ (EWOD).

Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf eine feste Oberfläche gegeben, so stellt sich aufgrund der Benetzungseigenschaften des Materials und der jeweiligen Interaktionen ein Kontaktwinkel ein. Liegt der Tropfen nun im Bereich eines senkrecht zur Oberfläche starken elektrischen Feldes, so führt dies in der Regel zu einer Änderung des Kontaktwinkels und damit zu einer Verformung des Gesamttropfens. Es gibt verschiedene Ansätze zur Erklärung für dieses Verhalten, die sich jedoch nicht widersprechen, sondern nur verschiedene Aspekte derselben physikalischen Vorgänge beschreiben. Hier soll eine Erklärung vorgestellt werden, bei der eine energetische Betrachtung im Vordergrund steht.

Die Grenzflächenspannung kann neben ihrer mechanischen Interpretation (Kraft in Richtung der Grenzfläche pro Länge der Kontaktlinie) auch energetisch interpretiert werden als Energie pro gebildeter Fläche. Die Young'sche Gleichung beschreibt den Zustand, in dem die Oberflächen- und Grenzflächenenergien eines Systems (eines Tropfens) insgesamt minimal werden.

Wird nun eine Spannung angelegt zwischen dem kontaktierten Tropfen und einer Elektrode, die sich vom Tropfen isoliert in oder unter der Oberfläche unter dem Tropfen befindet (Abbildung 3), so wirkt das System Tropfen-Dielektrikum-Substratelektrode wie ein Kondensator. In einem Kondensator kann elektrische Energie gespeichert werden, bei einem Plattenkondensator entsprechend der Formel

$$\mathcal{E} = \frac{C \cdot U^2}{2} \cdot A = \frac{\epsilon \cdot U^2}{2 \cdot d},$$

wobei \mathcal{E} hier die gespeicherte Energie pro Flächeneinheit, U die angelegte Spannungsdifferenz, A die betrachtete Fläche und C die Kapazität eines Plattenkondensators ist, die sich zu

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d}$$

berechnet, wobei ϵ die elektrische Permittivität des Dielektrikums und d der Abstand zwischen den geladenen Elektroden (Tropfen und eingebettete Elektrode) ist.

Diese dem System zugeführte Energie muss in die Young'sche Gleichung mit aufgenommen werden:

$$\sigma_{lg} \cdot \cos(\theta_{el}) + \left(\sigma_{ls} - \frac{\epsilon \cdot U^2}{2 \cdot d} \right) = \sigma_{gs}$$

Hierin ist nun die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Flüssigkeit um die elektrisch gespeicherte Energie modifiziert, wobei $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{dielectric}$ die elektrische Permittivität ist, bestehend aus dem Produkt der elektrischen Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m}$ mit der stoffabhängigen relativen Permittivität des Dielektrikums $\epsilon_{dielectric}$. Sie führt zu einer Reduzierung des Kontaktwinkels und dadurch zu einer Abflachung des Tropfens, im elektrotechnischen Kondensatoranalogon verursacht durch die Coulomb'sche Anziehungskraft zwischen den Platten eines Plattenkondensators. Die Änderung des Kontaktwinkels ergibt sich aus der nachfolgenden Gleichung zu

$$\cos(\theta_{el}) = \cos(\theta_0) + \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{dielectric} \cdot U^2}{2 \cdot d \cdot \sigma_{lg}}.$$

Alternativ kann man die Absenkung des Kontaktwinkels auch durch die Ansammlung von Ladungen im kontaktierten, und damit elektrisch nicht neutralen Tropfen beschreiben. Wie in Abbildung 3 dargestellt, ziehen sich die Ladungen im Tropfen und in der Substratelektrode an. Um dieser Kraft zu entsprechen und damit die Gesamtenergie des Systems zu verringern, müssen möglichst viele Ladungen der entgegengesetzten Pole möglichst nah aneinander

gelangen. Dies wird erreicht, indem der Tropfen sich seitlich ausbreitet und eine größere Fläche benetzt.

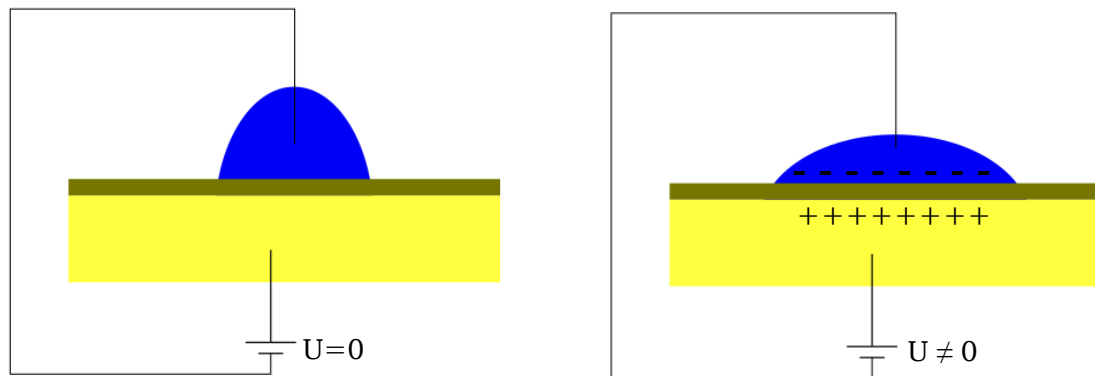


Abbildung 3: Schematische Darstellung des klassischen Elektrowettings. Gelb: Elektrode. Braun: Isolierschicht (Dielektrikum). Blau: Flüssigkeit. Links: Spannungsfreier Zustand, der Tropfen ist elektroneutral. Rechts: Mit aktivierter Spannung enthält der Tropfen zusätzliche Ladungen, die zusammen mit den Gegenladungen in der Substratelektrode eine (geladene) Kapazität bilden. Die gegenseitige Anziehung der Ladungen führt zur Verformung des Tropfens.

Allerdings ist der maximal mögliche Einfluss des Elektrowettings begrenzt. Beim so genannten „Sättigungseffekt“ kann auch durch das Anlegen immer höherer Spannungen bei Versuchen ein bestimmter Winkel nicht unterschritten werden [15] [16]. Eine mögliche Erklärung nach Mugele in [16] für diesen Effekt basiert auf einer weiteren, anderen Erklärung des Elektrowettings. Demnach wird die Verformung des Tropfens beim Elektrowetting dadurch hervorgerufen, dass an den Rändern des Tropfens nahe der Dreiphasenkontaktlinie das lokale elektrische Feld auch eine Komponente parallel zur festen Oberfläche besitzt. Diese sorgt nun bei (steigender) angelegter Spannung zwischen Tropfen und Substrat dafür, dass es zu einer mechanischen „Maxwell-Spannung“ kommt (siehe auch Kapitel 2.2.2). Diese sorgt nach [16] zu einer horizontalen Ausbreitung des Tropfens entsprechend der wirkenden Maxwell-Kraft, wobei sich wegen des konstanten Tropfenvolumens der Tropfen abflacht, und dadurch auch der makroskopisch sichtbare Kontaktwinkel abnimmt. Gleichzeitig kommt es zu einer Steigung der Krümmung des Tropfens an seinem Rand im Bereich der Dreiphasenkontaktlinie. Dadurch entsteht ein Laplace-Druck an der Grenzfläche, der dem elektrisch erzeugten Maxwell Druck entgegenwirkt:

$$\tau_{Maxwell} = \frac{\epsilon_{r,\infty} \cdot \epsilon_0}{2} \vec{E}^2 = \frac{2\sigma_{lg}}{R} = \Delta p_{LaPlace} \quad [16]$$

Wenn nun die das Elektrowetting treibende elektrische Spannung steigt, dann resultiert daraus auch eine lokale Feldstärke an der Dreiphasenkontaktlinie. Aufgrund der dortigen „Ecke“ des Tropfens ergibt sich dort die größte auftretende Feldstärke [17]. Sie kann so groß werden, dass es zur permanenten Migration von Ladungen aus dem Tropfenfluid in die feste

Dielektrikumsschicht kommen kann [18]. Diese Ladungen sorgen dann für eine (lokale) Abschwächung des elektrischen Feldes und stoppen so die steigende Ausbreitung des Tropfens und damit das Sinken des makroskopischen Kontaktwinkels.

Mugele zeigt in [16], dass das Auftreten des verstärkten lokalen elektrischen Feldes beschränkt ist auf den Bereich im Abstand von mehr als ungefähr der Dicke des Dielektrikums von der Oberfläche desselben. Neben der theoretischen Überlegung wird dies auch experimentell gezeigt; der mikroskopische Kontaktwinkel eines Tropfens unmittelbar im Bereich der Dreiphasenkontaktlinie bleibt nahezu unbeeinflusst von der angelegten Spannung.

Findet die Änderung des makroskopischen Kontaktwinkels nur auf einer Seite eines Tropfens statt, etwa indem die im Substrat eingebettete Elektrode sehr klein und entsprechend positioniert ist, so kann dies zu einer horizontalen Bewegung des Tropfens führen, bis die Elektrode mittig unter dem Tropfen liegt. Dies kann man etwa dadurch erklären, dass sich dann die horizontalen Komponenten der Anziehungskräfte zwischen geladener Elektrode und freien Ladungen im Tropfen im Gleichgewicht befinden.

In [6] wird von einem Apparat berichtet, der die gesteuerte Bewegung von wässrigen Tropfen auf einer Oberfläche ermöglicht. Hier handelt es sich um eine einfache (glatte) hydrophobe Teflonoberfläche, unter der sich eine Vielzahl isoliert eingebetteter, einzeln ansteuerbarer Elektroden befindet. Durch sequentielle Erhöhung des elektrischen Potentials einzelner Elektroden kann der Tropfen von Elektrode zu Elektrode weitertransportiert werden. Limitierend wirkt hier neben der Schaltgeschwindigkeit des Hochspannungselektrodenarrays die maximale Geschwindigkeit der zurückweichenden Kontaktlinie an der Rückseite des Tropfens. So konnte insgesamt nur eine Geschwindigkeit von 0,4mm/s erreicht werden. Es handelt sich bei dem beschriebenen Effekt nicht um klassisches Elektrowetting, da der Tropfen nicht kontaktiert wird. Jedoch wirkt die treibende Kraft aufgrund der Anziehung zwischen den immanenten Ladungen des Tropfens und den Elektroden. Es ist zu erwarten, dass der beschriebene Versuch mit einer ionen- und dipolfreien Flüssigkeit nicht funktioniert. Gleichzeitig wird in der Veröffentlichung eine Erklärung vorgebracht, der zufolge die treibende Kraft der Bewegung die Dielektrophorese am Rand der Tropfen zwischen dem (noch) nicht benetzenden Teil des Tropfens und den eingebetteten Elektroden sei. Durch die sehr hohe Anzahl an einzeln ansteuerbaren, eingebetteten Hochspannungselektroden wird ein relativ kompliziertes Substrat mit aufwendiger Hochspannungs-Hochgeschwindigkeitselektronik benötigt, was sich als klarer Nachteil dieser Methode darstellt. Außerdem müssen die Tropfenbahnen bei einem Aufbau wie in der Veröffentlichung mit einer eindimensionalen Elektrodenabfolge noch seitlich durch Bahnbegrenzungen definiert werden. Dadurch sinkt die

Flexibilität dieses Werkzeugs, für andere gewünschte Tropfenbahnen müssen andere Substrate hergestellt werden.

In [19] wird von Experimenten berichtet, bei denen zusätzlich zum festen Dielektrikum auf der Elektrode noch ein Ölfilm aufgebracht wurde, es handelt sich dort also um eine LIS. Auch auf dieser gilt die modifizierte Young-Gleichung zur Vorhersage des veränderten Kontaktwinkels, jedoch führt eine Steigerung der Spannung hier schnell zu einer Instabilität in der Ölschicht unter dem Tropfen, wodurch nur ein geringer Spannungs- und Verformungsbereich abgedeckt werden kann.

In der Literatur [20] [21] gibt es verschiedene Anwendungen von Werkzeugen für einen gezielten Transport von Flüssigkeiten entweder offen als Tropfen oder in geschlossenen Kanälen. Diese oft als Elektrowetting bezeichneten Methoden befinden sich jedoch oft an der Grenze (oder überschreiten diese bereits) zur dielektrischen Kraft. Unter EWOD versteht man meist die Bewegung durch Veränderungen in den Benetzungseigenschaften (Änderung des Kontaktwinkels) aufgrund eines elektrischen Feldes zwischen dem Tropfen und einer in der festen Oberfläche eingebetteten Elektrode. Der Tropfen wird dabei elektrisch kontaktiert, wodurch er nicht elektrisch neutral bleibt. Die Kraftentwicklung erfolgt durch die elektrostatische Anziehung zwischen den beiden Elektroden eines Kondensators, wobei eine der beiden „Elektroden“ vom beweglichen Tropfen dargestellt wird. Die Entstehung der EWOD-Kraft ist nicht darauf angewiesen, dass sich etwa die elektrische Permittivität des Dielektrikums zwischen Tropfen und Elektrode von der des Tropfens unterscheidet. Es ist jedoch zwingend notwendig, dass der Tropfen elektrisch leitfähig ist, also (bei nicht-metallischen Fluiden) Ionen bilden und transportieren kann.

2.2.2 Dielektrophorese

Im Gegensatz dazu wirkt bei der Dielektrophorese (DEP) die Inhomogenität eines elektrischen Feldes \vec{E} an der Grenzfläche, und erzeugt an dieser eine mechanische Maxwell-Spannung

$$\tau_{ij} = \epsilon_0 E_i E_j - \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \delta_{ij}.$$

Diese wirkt senkrecht zur Grenzfläche, parallel zu den elektrischen Feldlinien. Sie wirkt immer in Richtung des stärkeren elektrischen Feldes. Dieses kann z.B. aus geometrischen Asymmetrien der feldgebenden Elektroden und durch unterschiedliche Permittivitäten in Tropfen und umgebenden Fluid herrühren. Eine elektrische Kontaktierung des Tropfens erfolgt dabei nicht, der Tropfen insgesamt bleibt elektrisch neutral. Die DEP-Kraft für die Fortbewegung eines Tropfens wird i.d.R. durch das E-Feld im Fluid zwischen Tropfen und Elektrode erzeugt. Daraus ergibt sich der große Vorteil, dass die Benetzungseigenschaften des Substrats (falls vorhanden)

sich nicht ändern müssen, der Tropfen muss nicht leitfähig sein. Daher kann statt eines Tropfens auch ein beliebiges Partikel verwendet werden (dessen Permittivität sich aber von der seiner Umgebung unterscheiden muss).

Ein anderer Ansatz [22] zur Unterscheidung zwischen EWOD und DEP beruht darauf, dass bei EWOD die Bewegung einer Flüssigkeit durch die Veränderung des zugehörigen Kontaktwinkels hervorgerufen wird, egal ob diese mit oder ohne elektrischer Aufladung erzeugt wird. DEP dagegen kann Fluide oder auch dielektrische Partikel ganz ohne Substratkontakt bewegen [23] [24].

2.2.3 Surface Acoustic Wave

Ein anderer Mechanismus zur Manipulation bzw. zum Transport von Partikeln oder Tropfen beruht auf Schallwellen. Schallwellen können in Feststoffen als Transversal- oder als Longitudinalwellen auftreten, in Flüssigkeiten jedoch nur als Longitudinalwellen, da hier die Kopplung verschiedener Fluidelemente über ein Schubspannungsmodul fehlt. Wird nun eine stehende Welle in einem Fluid generiert, so sammeln sich Partikel oder auch (kleine) Tropfen in den Knoten der Welle, da hier der hydroakustische Druck geringer ist als an den Schwingungsbäuchen der Welle. Voraussetzung dafür ist, dass die Partikel kleiner sind als die Wellenlänge der Oberflächenschallwelle.

Außerdem ist auch eine gezielte Bewegung von kleinen Tropfen möglich. Dazu bedient man sich des „Acoustic Streaming“. Diese Technik basiert darauf, dass eine transversale Oberflächenwelle auf einem festen Substrat an der flüssig-fest-Grenzfläche eines aufsitzenden Tropfens nach und nach in eine Longitudinalwelle im Tropfen umgewandelt wird, wie in Abbildung 4 dargestellt. Dabei breiten sich die Wellen in einem Winkel zur Oberfläche aus, der nach

$$\Phi_R = \arcsin\left(\frac{v_s}{v_f}\right)$$

von dem Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten von Fluid (v_s) und festem Substrat (v_f) abhängt. Im Tropfen baut sich ein Schalldruck auf, der mit

$$p_s = \rho_0 \cdot \left(v_s \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)^2$$

in Richtung der Schallausbreitung wirkt. Im Tropfen kann das zu einer relativ starken Strömung und schnellen Durchmischung im Tropfen führen. Trifft diese Druckfront auf die gegenüberliegende Tropfenaußenseite, so wirkt dort eine Kraft aus Richtung des

Tropfeninneren auf die Grenzfläche. Diese Kraft kann die Haftung der Kontaktlinie des Tropfens auf dem Substrat überwinden und ihn vorwärts bewegen.

Durch Fokussierung der Wellen können sehr hohe Geschwindigkeiten im Bereich mehrerer Zentimeter pro Sekunde erreicht werden [25], während gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit auf Steuerungsänderungen und damit die Genauigkeit der Positionierung bei entsprechender Positionsregelungselektronik sehr hoch ist. Dies liegt daran, dass keine klassischen bewegten Teile oder Antriebe verwendet werden; die Schallwellen werden in der Regel von einem auf das Substrat geklebten Piezzoaktor erzeugt, einem Bauteil, dass quasi instantan auf elektrische Signale reagiert.

Ein Vorteil der Methode der akustischen Oberflächenwellen (surface acoustic wave, „SAW“) zur Bewegung von Tropfen gegenüber EWOD und anderen elektrischen Verfahren besteht darin, dass keine hohen Spannungen benötigt werden, wodurch die Nutzersicherheit verbessert ist, als auch das keine Ströme/Ladungsbewegungen im Fluid stattfinden, was sonst unter Umständen zu (elektrochemischen) Veränderungen an der Probe führen kann. Nachteilig für die SAW ist, dass hier ein geregelter Schallgenerator in das Substrat integriert werden muss, was -je nach Anwendungsszenario- zu Problemen führen kann. Auch sind Anwendungen denkbar, bei denen der benötigte Schall bzw. die Vibrationen zu Störungen anderer Systemkomponenten führen. In einem Tropfen suspendierte Partikel werden von SAW gesondert beeinflusst, was etwa zu ungewollter Musterbildung führen kann [26], [27]. Insgesamt bilden SAW, EWOD und DEP verschiedene Werkzeuge zur gesteuerten Bewegung von Tropfen oder Partikeln, die je nach Anwendungsfall eingesetzt werden können.

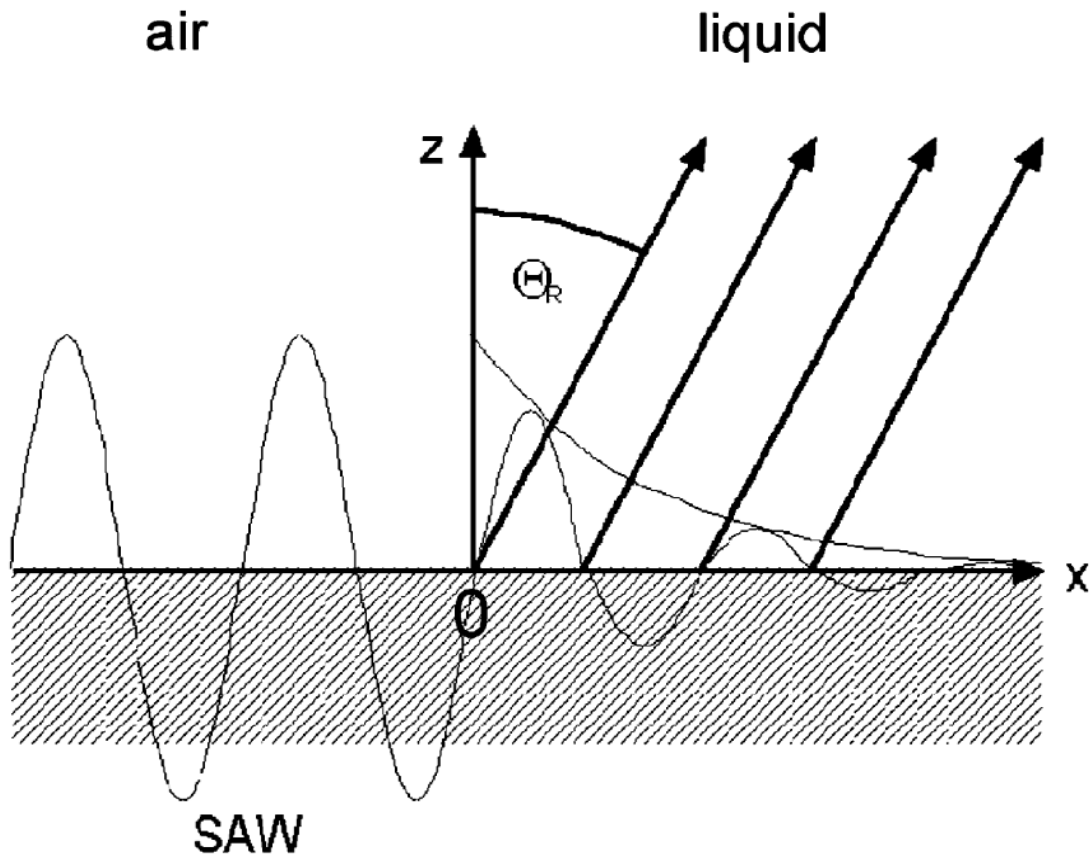


Abbildung 4: Schematische Illustrierung der Interaktion zwischen einer SAW und einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat. Die SAW breitet sich an der Feststoffoberfläche von der Luftseite (links) zur flüssig-fest Oberfläche (rechts) aus. Ab dem Übergang in den Flüssigkeitsbereich wird eine Longitudinalwelle unter dem Winkel Φ_R ins Fluid abgestrahlt, die eine Kraft auf die Flüssigkeit ausübt und somit letztlich zu einer Bewegung führen kann. Abbildung aus [7].¹

2.3 Dielektrophorese: Herleitung²

Als Dielektrophorese (DEP) bezeichnet man die Bewegung von ungeladenen Partikeln oder auch Tropfen in Fluiden aufgrund von lokalen Inhomogenitäten in elektrischen Feldern [28]. Hier soll mit der DEP eine Tropfenbewegung erzeugt werden. Näherungsweise kann dazu aus theoretischen Überlegungen ein analytisches Modell hergeleitet werden:

In allen dielektrischen Fluiden (d.h. Fluide, deren Moleküle polarisierbar sind) kann von (externen) elektrischen Feldern \vec{E} ein Dipolmoment \vec{p} aufgebaut werden:

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E},$$

¹ Reprinted by permission from Springer Nature: Analytical and Bioanalytical Chemistry *Acoustic manipulation of small droplets* Wixforth, Strobl, Gauer, 2004

² Dank gilt Tobias Baier und Maximilian Schür, beide TU Darmstadt, für die Unterstützung bei dieser Herleitung in verschiedenen Formen.

wobei α die Polarisierbarkeit ist. Elektrische Felder wirken wiederum auf elektrische Dipole, indem sie, wenn die Felder im örtlichen Bereich des Dipols inhomogen sind, eine Kraft ausüben:

$$\overrightarrow{F_{DEP}} = (\vec{p} \cdot \vec{\nabla}) \vec{E}.$$

Um eine analytische Näherung für die DEP-Kraft zu bestimmen, die auf einen Tropfen wirkt, wird folgendes Vorgehen verfolgt: Zunächst wird ein vereinfachtes Modell des Szenarios gebildet. In diesem wird dann das elektrische Feld hergeleitet, um daraus das Dipolmoment des Tropfens und die aus Dipolmoment und elektrischem Feld resultierende Kraft zu bestimmen.

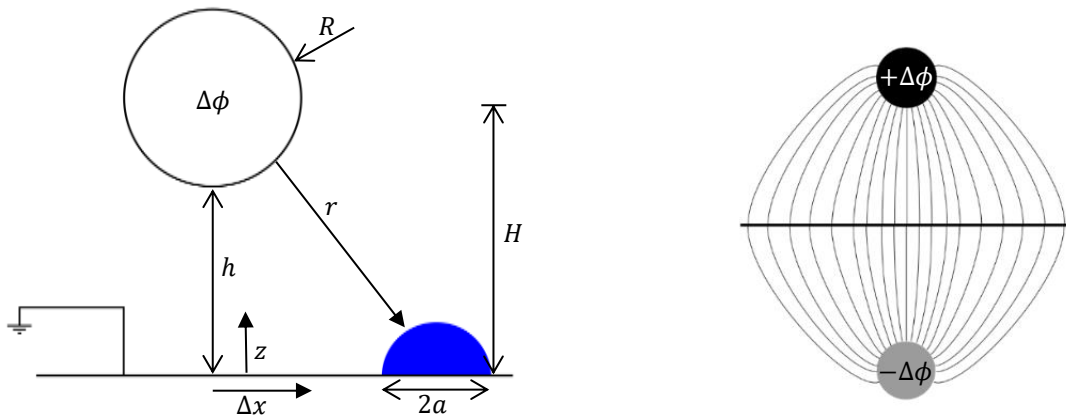


Abbildung 5: Links: Versuchsschema mit allen relevanten geometrischen Größen. H ist der Abstand vom Mittelpunkt der Elektrode zur Substratoberfläche, h der messtechnisch besser zu erfassende Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und Substrat. $H = h + R$. Rechts: Prinzip der Spiegelelektrode. Die obere (schwarze) Elektrode mit einem Potential $+\Delta\phi$ und die untere (graue) Elektrode mit einem Potential $-\Delta\phi$ ergeben zusammen ein Feld, dessen obere Hälfte dem Feld zwischen oberer Elektrode und der horizontalen Erdung ($\phi = 0$) entspricht.

In unserem Fall wird als Vereinfachung zunächst die Elektrode nur durch ihr dem Tropfen zugewandtes Ende, d.h. durch eine (geladene) Kugel repräsentiert. Diese befindet sich so weit über der Oberfläche des Substrats, dass der Radius der Kugel (R) sehr klein gegenüber dem Abstand zwischen Kugel und Substrat (H) ist. Dadurch kann die Elektrode als Punktladung angenommen werden. In Abbildung 5 wird dies mit allen verwendeten Größen dargestellt.

Der Tropfen mit Tropfenvolumen V_d wird dabei als starre Halbkugel angenommen mit dem Radius

$$a = \sqrt[3]{\frac{3V_d}{2\pi}}.$$

Um nun das elektrische Feld zu beschreiben, wird eine Analogie genutzt: Wie in Abbildung 5 dargestellt, entspricht das Feld im Bereich zwischen der Substratelektrode und der Kugelelektrode genau dem Feld zwischen zwei mit einem gegensätzlichen Potential von $\pm\Delta\phi$ geladenen Kugelelektroden. Die Feldlinien stehen in beiden Fällen genau senkrecht auf der

Substratfläche, aus Symmetriegründen muss das elektrische Potential von $+\Delta\phi$ an einer der Elektroden auf null am Substrat abgefallen sein. Das eigentlich vorhandene geerdete Substrat wird also durch eine Spiegelladung ersetzt und muss nicht weiter behandelt werden. Das ungestörte Potential einer dieser Kugelelektroden lautet nach [28]:

$$\vec{E}_r = \frac{R\Delta\phi}{r^2} \vec{e}_r.$$

Wie in Abbildung 6 erkennbar, können die beiden Felder der einzelnen Punktladungen superponiert werden. An allen Punkten auf der Symmetrieebene ($z = 0$) heben sich ihre

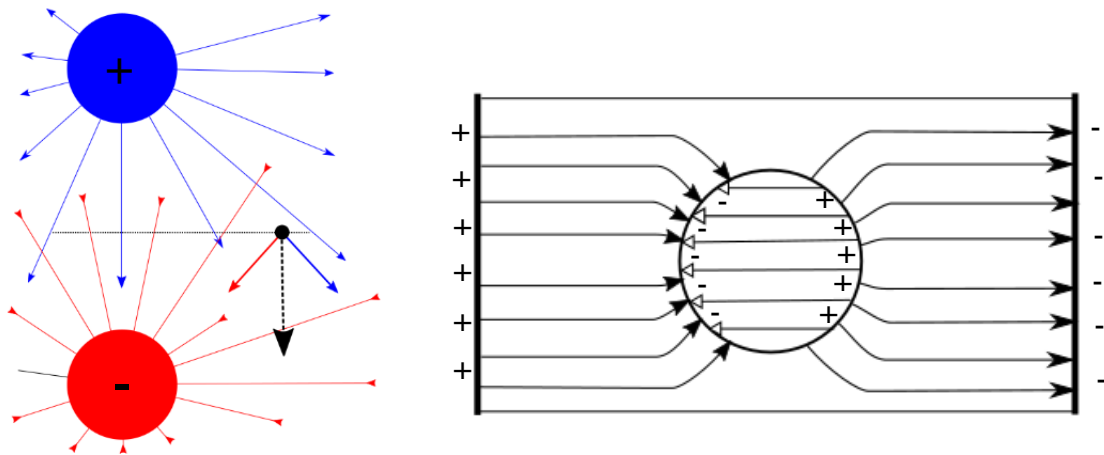


Abbildung 6: Links: Prinzip der Superposition zweier elektrischer Felder. Die blaue (positiv) und die rote (negativ) Elektrode wirken jeweils mit punktladungsartigen Radialfeldern auf den Testpartikel (schwarz). Die resultierende rote und blaue Kraft addieren sich zu dem schwarz gestrichelten Summenvektor. Die unterschiedlichen Richtungen der Kräfte und Feldlinien resultieren aus den unterschiedlichen Ladungen. Rechts: Polarisation eines Tropfens im homogenen externen E-Feld (schwarze Pfeilspitzen) durch Bildung eines inneren Gegenfeldes (weiße Pfeilspitzen).

Horizontalanteile genau gegenseitig auf, nur der Vertikalanteil bleibt bestehen:

$$\vec{E}(z = 0) = E_z \cdot \vec{e}_z = 2 \frac{R\Delta\phi}{r^2} \cdot (\vec{e}_r \cdot \vec{e}_z) \cdot \vec{e}_z.$$

Mit der Abbildung von \vec{e}_r auf \vec{e}_z mit dem Zusammenhang

$$\vec{e}_r \cdot \vec{e}_z = \cos \gamma = \frac{H}{r}$$

ergibt sich der Skalar

$$E_z(z = 0) = 2 \frac{R\Delta\phi}{r^2} \cdot \frac{H}{r}.$$

Die Polarisierbarkeit des Tropfens beruht darauf, dass geladene oder polare Teilchen sich unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes ausrichten können. Während unpolare Fluide geringer Dichte wie Luft nur wenige Dipole enthalten, besitzen Flüssigkeiten wie etwa Wasser sehr viele davon (jedes Wassermolekül ist polar und kann sich daher ausrichten, zudem können

gelöste Ionen ebenfalls einen Beitrag leisten). Die Polarisierung führt dazu, dass sich in einem Tropfen im externen elektrischen Feld ein Gegenfeld aufbaut, das das äußere Feld ausgleicht (siehe Abbildung 6). Ausgedrückt wird diese Eigenschaft eines Materials durch die relative Permittivität ϵ_r . Wasser und wässrige Flüssigkeiten besitzen eine ausreichend große Permittivität, sodass das äußere Feld praktisch vollständig ausgeglichen wird. Die Polarisierbarkeit eines Tropfens wird bestimmt durch die Relation

$$\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2},$$

genannt Clausius-Mossotti Faktor. Dabei beschreibt „1“ den betrachteten Partikel oder Tropfen, während „2“ das umgebende Fluid indiziert. Die Richtung der Polarisierung entspricht der Umkehrung des externen Feldes, und so ergibt sich

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_\infty \frac{\epsilon_d - \epsilon_\infty}{\epsilon_d + 2\epsilon_\infty} a^3 \cdot \vec{E}_0,$$

wobei $\vec{E}_0 = -\vec{\nabla}\phi_0$ die Feldstärke des ungestörten elektrischen Feldes ist.

Eingesetzt in die Grundgleichung der DEP ergibt sich die x-Komponente der Kraft die skalare Größe

$$F_x(z=0) = \vec{e}_x \cdot (\vec{p} \cdot \vec{\nabla}) \vec{E} = \vec{e}_x \cdot \frac{1}{2} K \cdot \vec{\nabla}(\vec{E} \cdot \vec{E}) = \frac{K}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E_z^2)$$

mit der Konstante $K = 4\pi\epsilon_\infty \frac{\epsilon_d - \epsilon_\infty}{\epsilon_d + 2\epsilon_\infty} \cdot \frac{3V_d}{2\pi}$. Durch

$$E_z^2(z=0) = \frac{4(R\Delta\phi)^2 H^2}{r^6}$$

ergibt sich bei $z=0$

$$\frac{\partial E_z^2}{\partial x} = \frac{\partial E_z^2}{\partial r^2} \cdot \frac{\partial r^2}{\partial x} = -\frac{12(R\Delta\phi)^2 H^2}{(r^2)^4} \cdot \frac{\partial r^2}{\partial x} = -12(R\Delta\phi)^2 \frac{H^2}{r^8} \cdot 2x = -\frac{24(R\Delta\phi)^2 H^2 x}{r^8}$$

und somit insgesamt

$$F_x(z=0) = -72 \cdot V_d \cdot (R\Delta\phi)^2 \cdot \epsilon_\infty \cdot \frac{\epsilon_d - \epsilon_\infty}{\epsilon_d + 2\epsilon_\infty} \cdot \frac{H^2 x}{(x^2 + H^2)^4}.$$

Da bei der Einstellung der Parameter später im Experiment der Abstand h besser zugänglich ist als die Größe H kann die Formel auch umgeschrieben werden zu:

$$F_x(z=0) = -72 \cdot V_d \cdot (R\Delta\phi)^2 \cdot \epsilon_\infty \cdot \frac{\epsilon_d - \epsilon_\infty}{\epsilon_d + 2\epsilon_\infty} \cdot \frac{(h+R)^2 x}{(x^2 + (h+R)^2)^4}.$$

Es bleibt zu beachten, dass diese Formel nur eine Näherung ist; insbesondere werden hier die reale Ausdehnung der Elektrode, ihre physische Anbindung an eine Spannungsquelle

(Abweichung von der Kugelform) sowie die genaue Form des Tropfens (Abweichung von Halbkugelform durch $\theta_d \neq 90^\circ$, Schwerkrafteinfluss) vernachlässigt. Trotzdem hat der qualitative Verlauf von F_x in Abbildung 7 bereits eine gute auch quantitative Ähnlichkeit mit dem späteren experimentellen Ergebnis.

Durch das Vorzeichen in F_x ist eine Kraft immer zur Elektrode hin (die sich im Ursprung von x befindet) gegeben, alle anderen Größen können nur positive Werte annehmen oder werden quadriert (etwa die angelegte Spannung).

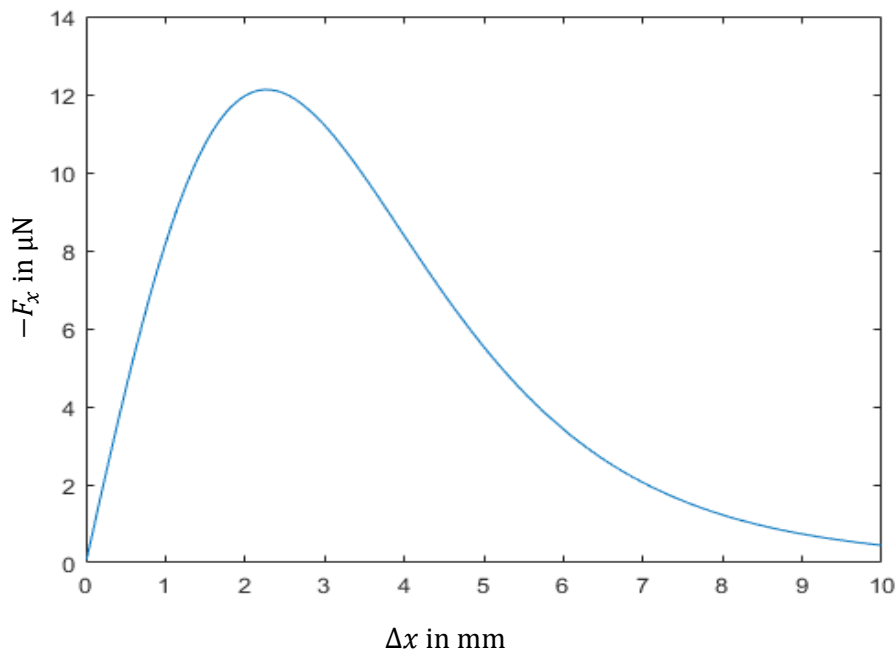


Abbildung 7: Verlauf der Horizontalkomponente der dielektrophoretischen Kraft in Abhängigkeit vom horizontalen Abstand zur Elektrode. Die Kräfte sind negativ, da sie zur Elektrode, entgegen der definierten Richtung von \vec{e}_x wirken. Die Darstellung erfolgt hier und in allen folgenden Diagrammen zur angenehmeren Wahrnehmung umgedreht. Die verwendeten Parameter sind: $\Delta\phi = 4,2 \text{ kV}$, $V_d = 10 \text{ }\mu\text{l}$, $R = 2 \text{ mm}$, $h = 4 \text{ mm}$.

2.4 Experimentelle Umsetzung

Im Folgenden wird dargestellt, wie die dielektrophoretische Tropfenbewegung im Experiment umgesetzt wurde. Ziel war dabei zunächst die Untersuchung der Mobilität der Tropfen.

2.4.1 Experimenteller Aufbau & Methode

In Abbildung 8 ist der grundlegende Aufbau des Versuchsstandes sichtbar. Die zentralen Elemente dabei sind eine Halterung für eine austauschbare Elektrode sowie ein durch einen Motor beweglicher Halter für das Substrat, auf dem sich die Tropfen bewegen sollen. Hier nicht dargestellt ist die Kamera mit Fernfeldmikroskop, mit der Ereignisse im Bereich unter der Elektrode aufgezeichnet werden konnten. Das Substrat wird dabei geerdet, bleibt aber durch einen mehrere Zentimeter dicken Plexiglasblock von dem Motor (M-404.8PD-Lineartisch, PI

GmbH, Karlsruhe) mit seiner empfindlichen Elektronik getrennt. Die Elektrode über dem Substrat kann mit einer DC-Hochspannungsquelle (Heinzinger PNC-6000-100) geladen werden.

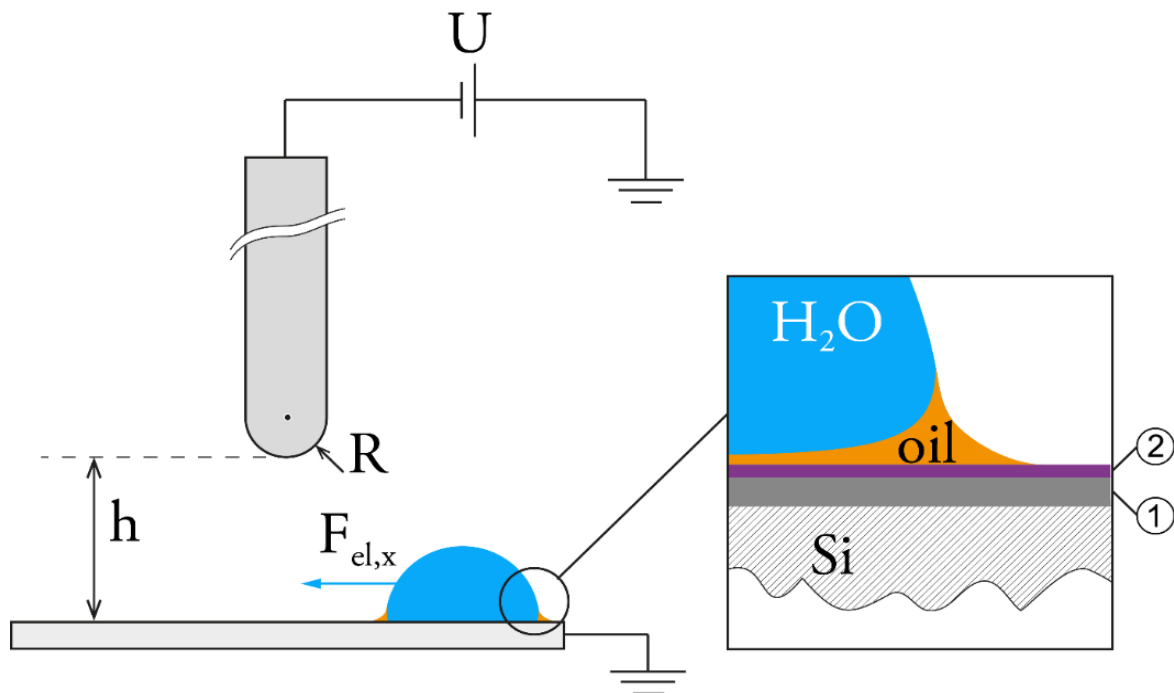


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Aufbaus. Die Elektrode (grau) ist ein Metallstab mit definiertem Radius R . Das geerdete Substrat kann seitlich bewegt werden, der vertikale Abstand zwischen Elektrode und Substrat ist einstellbar. Als Oberfläche ist hier eine LIS dargestellt, wobei „1“ in dem vergrößerten Ausschnitt die aufgesputterte Aluminiumschicht symbolisiert, während „2“ eine kovalent gebundene Siloxan-Monolayer zur Manipulation der Benetzungseigenschaften ist. In Abbildung 11 ist auch ein Foto des Aufbaus abgebildet.

Mit Hilfe des Motors ist es möglich, das Substrat relativ zur Elektrode horizontal zu bewegen, wobei die Kamera auf die Elektrode ausgerichtet bleibt. Dadurch sind zwei verschiedene Modi in den Experimenten möglich: Entweder wird das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit bewegt (Modus 1), oder der Tropfen wird bei ausgeschalteter Spannungsquelle horizontal von der Elektrode entfernt und dann durch Anschalten der Spannung zurück zur Elektrode gezogen (Modus 2).

In beiden Modi wird der Zusammenhang aus der Geschwindigkeit des Tropfens auf dem Substrat und dem Abstand zwischen Tropfen und Elektrode bestimmt. Beide Fälle haben unterschiedliche Vor- und Nachteile sowohl bezüglich ihrer Umsetzung im Experiment als auch bei den jeweils theoretisch zu erwartenden Ergebnissen.

In Modus 1 wird der Tropfen mit konstanter Geschwindigkeit über eine möglichst lange Strecke das Substrat entlanggezogen. Vorteil hierbei ist, dass dynamische Effekte durch Trägheit hier nach einer kurzen Einschwingphase keine Rolle spielen. Ein Nachteil ist jedoch, dass für einen über relativ lange Zeiträume konstanten Abstand Elektrode-Tropfen auch ein entsprechend langes, homogenes Substrat zur Verfügung stehen muss. Jede kleine

Unregelmäßigkeit des Substrats hat ein Schwanken des gemessenen Abstands zur Folge. Bei Einsatz einer LIS muss zusätzlich auch über die gesamte beobachtete Strecke eine konstante Schichtdicke des Ölfilms reproduzierbar eingehalten werden, worauf in Abschnitt 2.4.11 noch näher eingegangen wird.

Hauptnachteil dieser Methode ist jedoch, dass nur solche Bereiche des $u(x)$ bzw. $F(x)$ -Verhaltens des Tropfens gemessen werden können, für die gilt

$$\frac{du}{dx} > 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dF}{dx} > 0.$$

In diesen Bereichen kann die Lage des Tropfens stabil sein. In anderen Bereichen, also bei $dF/dx < 0$, führt jede kleine Störung der Gleichgewichtsposition (Gleichgewicht zwischen elektrischer Kraft in Richtung der Elektrode und entgegenwirkender viskoser Reibung zwischen Substrat und Tropfen) entweder zu einem „Abriss“ des Tropfens von der Elektrode (bei

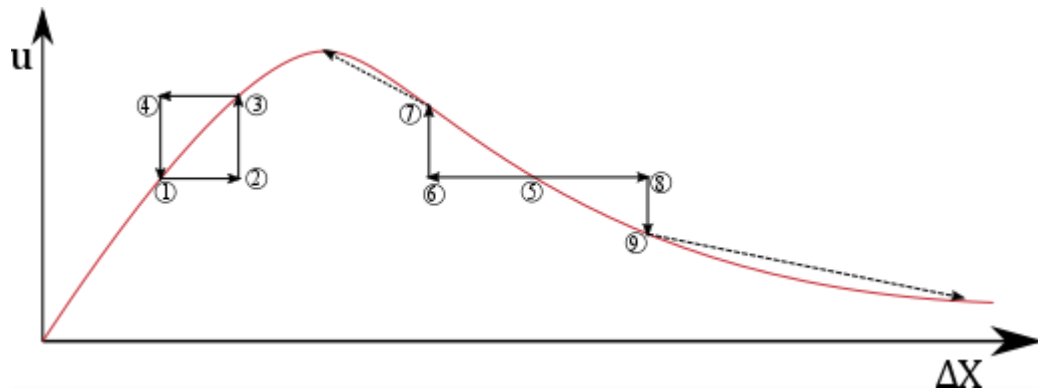


Abbildung 9: Qualitative Darstellung eines erwarteten Geschwindigkeitsverlaufs (rote Linie) eines Tropfens in Abhängigkeit von der horizontalen Entfernung zur Elektrode. Im Schleppmodus („Modus 1“) sind nur Positionen in der linken Hälfte des Graphen ($du/dx > 0$) stabil. Das Verhalten von hypothetischen Tropfen an den eingezeichneten Punkten 1-9 wird im Haupttext beschrieben.

kurzzeitiger Verlangsamung des Tropfens beispielsweise durch eine Rauheit der Oberfläche) oder zum Aufschließen des Tropfens in den stabilen Bereich (bei einer kurzzeitigen Beschleunigung des Tropfens, etwa durch einen lokalen Überschuss des Ölfilms oder durch eine Schwankung der Spannungsversorgung). In Abbildung 9 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt:

Dort bildet Punkt „1“ einen beispielhaften Gleichgewichtspunkt, bei dem der Tropfen in festem Abstand hinter der Elektrode geschleppt wird. Wird der Tropfen nun durch eine kleine Störung etwas weiter von der Elektrode entfernt („2“), so wirkt hier automatisch eine stärkere Kraft, die eine höhere Geschwindigkeit des Tropfens bewirkt („3“). Dadurch bewegt sich der Tropfen schneller als die Elektrode/das Substrat und verkürzt den Abstand wieder („4“). Ist wieder der Gleichgewichtsabstand erreicht, so stimmen die von der Antriebskraft erzeugte Geschwindigkeit und die Elektroden/Substratgeschwindigkeit wieder überein („1“). An Punkt „5“ liegt ebenfalls

ein Gleichgewichtspunkt, bei dem die erzeugte mit der erfordernten Geschwindigkeit (Relativgeschwindigkeit Elektrode/Substrat) übereinstimmt. Dieser Punkt ist aber instabil, eine kleine Abbremsung („8“) oder Beschleunigung („6“) führt zu einer noch niedrigeren („9“) bzw. höheren („7“) erzeugten Tropfengeschwindigkeit, wodurch dieser letztlich entweder ganz stehenbleibt bzw. in den stabilen Bereich („1“) aufschließt.

In Modus 2 wird der Tropfen zunächst horizontal von der Elektrode entfernt, bevor die Spannung angelegt wird. Der Tropfen wird daraufhin zunächst langsam und mit dann steigender Geschwindigkeit zurück zur Elektrode gezogen. Hierbei kann für jeden Abstand eine zugehörige Geschwindigkeit angegeben werden; anders als in Modus 1 bewegt sich der Tropfen immer auf die Elektrode zu, da die entgegenwirkende Kraft (viskose Reibung) erst durch die Umwandlung der Bewegungsenergie des Tropfens in Wärmeenergie entsteht. Eine (zu) starke Geschwindigkeitsreduzierung würde also nur maximal zum Stillstand des Tropfens, nicht jedoch zu dessen Richtungsumkehr führen. Störungen etwa auf dem Substrat können somit zwar zu vereinzelt fehlerhaften Werten führen, sie können eine Messung aber nicht verhindern. Wie sich gezeigt hat, sind solche punktuellen Störungen in der Versuchsauswertung gut zu erkennen und können entsprechend berücksichtigt werden.

Ein Nachteil von Modus 2 liegt darin, dass dynamische Effekte hier durchaus eine Rolle spielen können. Durch Trägheit kann ein Tropfen sowohl nicht schnell genug beschleunigen, um den stationären Geschwindigkeitswert an einer entsprechenden Stelle abzubilden, als auch nicht schnell genug abbremsen, und somit zu hohe Werte liefern; insbesondere ein Überschwingen des Tropfens über die Nullposition direkt unter der Elektrode hinaus ist möglich.

Mit Hilfe der Theorie der DEP kann zunächst nur die Kraft des elektrischen Feldes auf einen Tropfen bestimmt werden (siehe Kapitel 2.3). Im Experiment ist die Kraft nicht als Messwert direkt zu erfassen, es können lediglich Positionen und damit Geschwindigkeiten des Tropfens ermittelt werden. Die zu erwartenden Kräfte liegen im Bereich von bis zu $20\ \mu\text{N}$. Sensoren mit

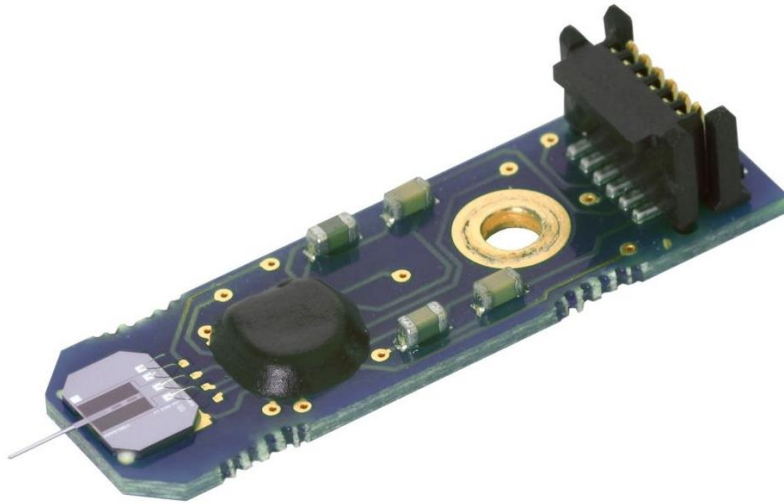


Abbildung 10: Beispiel eines Kraftsensors mit einem Messbereich im Bereich von Mikronewton. Die eigentliche Tastnadel vorne ist nur 2,5 mm lang. Bild aus [122].

einem entsprechenden Arbeitsbereich sind in der Regel teuer und schwierig in der Handhabung (siehe Produktbeispiel Abbildung 10). Im Experiment kann es jedoch etwa durch zu hoch gewählte Spannungen jederzeit leicht zu Hochspannungsentladungen kommen, wodurch eine Zerstörung empfindlicher elektronischer Bauteile zu erwarten ist. Auch sind Messgeräte in solch niedrigen Messbereichen auf die Detektion von Schwingungen ausgelegt und nicht auf die Erfassung von quasi-statischen Kräften. Daher wurde auf eine direkte Messung etwa der horizontalen Kraft zwischen Substrat und Substrathalter verzichtet. Stattdessen wurde ein indirektes Verfahren eingesetzt, dass in Abschnitt 2.4.17.1 beschrieben wird.

Die Halterung der Hochspannungselektrode selbst wurde zu wesentlichen Teilen aus lasergesintertem Polyamid-Werkstoff hergestellt. Dieser Werkstoff ist elektrisch isolierend, sodass die Hochspannungselektrode von den sonstigen metallischen Aufbauten und Tischen getrennt sind. Die Polyamidstruktur ist gehalten von einem geerdeten metallischen Käfig aus zusammengesetzten LINOS-Optics Montagewürfeln, der eine gute statische Fixierung auf dem

Versuchstisch ermöglicht und gleichzeitig die Elektrode vor ungewolltem Berühren schützt. In Abbildung 11 ist ein Schnitt durch die Halterung der Hochspannungselektrode dargestellt.

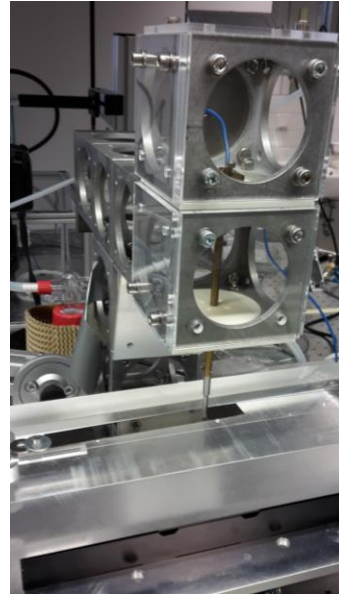
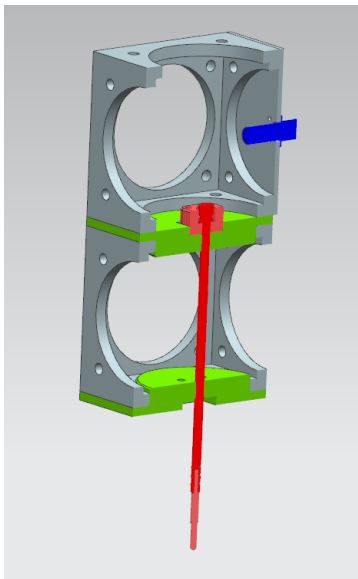


Abbildung 11: Links: Schnitt durch die CAD-Darstellung der Elektrodenhalterung. Grau dargestellt sind die Montagewürfel aus Aluminium mit einer Kantenlänge von 95 mm. Blau ist eine Anschlussbuchse für das Hochspannungskabel. Grün sind die beiden als Paar funktionierenden Polyamidhalterungen. In Rottönen dargestellt sind die Messinghalterung der Hochspannungselektrode sowie die Elektrode selbst, die aus Stahl gefertigt und austauschbar ist. Die elektrische Verbindung zwischen HV-Buchse und Elektrodenhalterung wurde über einen angelöteten Draht hergestellt. Hier nicht dargestellt sind Plexiglasscheiben, mit denen die seitlichen Öffnungen der Würfel verschlossen wurden. Rechts: Foto des Versuchsstandes. Der austauschbare Elektrodenkopf schwebt 3 mm über dem spiegelnden Metallsubstrat. Unter dem Substrathalter (Plexiglasblock) ist der Motor zu erkennen, mit dem die Proben horizontal unter der Elektrode verfahren werden können. Die Ausmaße der Hochspannungs-Sicherheitsabschirmung zur Elektrode sind erkennbar.

2.4.2 Geschwindigkeitsmessungen

Zur Evaluierung der Tropfengeschwindigkeiten der Experimente wurde der Tropfen (mit der Elektrode) horizontal seitlich aufgenommen, aus einer Blickrichtung senkrecht zur Bewegung des Substrats. Dabei wurden die Beleuchtungs- und Aufnahmeverhältnisse so gewählt, dass der Tropfen als schwarzer Umriss vor weißem Hintergrund scharf erkennbar war. Anschließend wurde mit Hilfe von MATLAB [29] der Schwerpunkt der Pixel des invertierten Bildes ermittelt. Auch wenn der Schwerpunkt des seitlich projizierten Bildes aufgrund der Halbkugelform des Tropfens nicht dem tatsächlichen Massenschwerpunkt entspricht, so kann doch angenommen werden, dass die Horizontalkomponente des Bild-Schwerpunktes mit der des Massenschwerpunktes übereinstimmt.

Nach Kalibrierung der Horizontalpositionen der gesamten Aufnahmereihe mit der Aufnahmebildrate (Zeit) und dem Mittelwert aus dem bekannten Elektrodenabstand und -Durchmesser (Längenskala) konnte so eine Ort-Zeit Relation erstellt werden, aus der

durch Ableitung die Geschwindigkeiten gewonnen wurden. Daraus konnten dann Geschwindigkeit-zu-Ort Kurven gewonnen werden.

Die Experimente auf den LISs verliefen größtenteils so ruhig und störungsfrei, dass auch für die differentiell gewonnene Geschwindigkeitskurven keine Glättung durchgeführt werden musste.

2.4.3 Notwendige Oberflächeneigenschaften

Zur Durchführung der Experimente sind Oberflächen mit besonderen Eigenschaften nötig. Am wichtigsten ist ein niedriger Abrollwinkel für wässrige Tropfen, d.h. diese Tropfen dürfen nur eine kleine horizontale Kraft benötigen, damit sie beginnen auf der Oberfläche abzurollen oder zu rutschen. Diese Eigenschaft wird üblicherweise durch den Abrollwinkel charakterisiert. Es ist der Neigungswinkel, den ein Substrat gegen die Horizontale im Erdschwerefeld haben muss, damit sich ein zuvor platzierter Tropfen über die Oberfläche bewegt. Im Falle klassischer Festkörperreibung korreliert der Abrollwinkel mit der Haftkraft, während die Reibkraft nur während einer Bewegung wirkt.

Im Folgenden sind verschiedene betrachtete Oberflächentypen zunächst allgemein dargestellt. Anschließend werden ihre Herstellung im Labor sowie die Ergebnisse jeweiliger Untersuchungen beschrieben.

2.4.3.1 Superhydrophobe Oberflächen

SHS sind eine besondere Form hydrophober Oberflächen. Hydrophobe Oberflächen zeichnen sich durch einen Oberflächenkontaktwinkel der glatten Oberfläche zu Wasser von $\theta > 90^\circ$ aus. Einen der höchsten bekannten Kontaktwinkel von Wasser auf einer glatten, homogenen Oberfläche besitzt Polytetrafluorethen („TeflonTM“) mit $\theta_{PTFE} = 121^\circ$ [30] [31] (der genaue Winkel ist abhängig von der Messmethodik und der Historie der Oberfläche [32]). Durch Aufrauung der Oberfläche können scheinbare Kontaktwinkel von bis zu $\theta_{apparent} \lesssim 180^\circ$ entstehen, indem sich zwar an Mikrostrukturelementen jeweils der natürliche Kontaktwinkel einstellt, diese jedoch selbst aus der Oberfläche herausragen und sich dieser Winkel dann zum natürlichen Kontaktwinkel hinzuaddiert. So kann der Eindruck entstehen, dass ein Tropfen keinen Kontakt mehr zur Oberfläche hat bzw. über dieser schwebt. Insbesondere durch die Verwendung mikroskopischer Substrukturen auf den bereits kleinen Überstrukturen lässt sich dieser Effekt erzeugen. Wenn der natürliche Kontaktwinkel zwischen Fluid und Oberfläche kleiner als 90° ist, so erzeugt Mikrostrukturierung durch Umkehrung des beschriebenen Effekts eine superhydrophile Oberfläche, die perfekt benetzt wird und einen scheinbaren

Kontaktwinkel von $\theta_{apparent} \approx 0^\circ$ ausbildet. In Abbildung 12 ist der Übergang von Hydrophobizität zur Superhydrophobizität schematisch dargestellt.

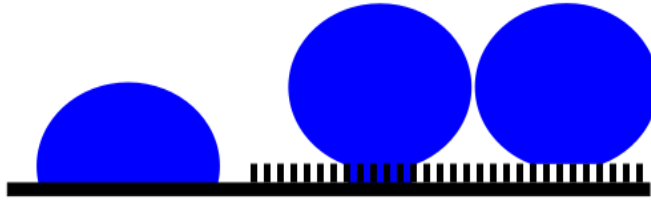


Abbildung 12: Von links nach rechts: wässriger Tropfen auf hydrophober Oberfläche, auf superhydrophober Oberfläche im Wenzel Zustand und im Cassie-Baxter Zustand.

Ist die Strukturierung fein genug, so können in kleinen Oberflächenkavitäten Umgebungsluftblasen zurückbleiben, wenn die Gesamtoberfläche mit Wasser benetzt wird. Dies wird bezeichnet als Cassie-Baxter Zustand [33].

Der zu erwartende Kontaktwinkel lässt sich auch mit der Gleichung

$$\cos \theta_{Cassie} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

abschätzen. Hierin stelle f_1 und f_2 die Flächenanteile der Oberflächen „1“ und „2“ dar. Der Kontaktwinkel von wässrigen Flüssigkeiten auf Luft kann dabei als 180° angenommen werden [34]. Damit ergibt sich für Oberflächen, die aus festen Stützen (s) und Luftpolstern besteht die Gleichung

$$\cos \theta_{Cassie} = f_s \cdot (\cos \theta_s + 1) - 1.$$

Da ein Fluidtropfen auf einer SHS diese kaum berührt, ist auch der Abrollwiderstand äußerst gering. Bekanntes Beispiel hierzu ist das Blatt der Lotuspflanze, bzw. der sog. Lotuseffekt. Wenn eine superhydrophobe Oberfläche im Cassie-Zustand flächig von einer Flüssigkeit bedeckt wird, so ist die Reibung dieser Flüssigkeit an der SHS-Wand ebenfalls stark verringert [35] [36] [37]. Dies wird meist beschrieben durch die Sliplänge β . Diese beschreibt die Abweichung einer Oberfläche von der Wandhaftbedingung bei Strömungen, welche die Kontinuität der Geschwindigkeiten aller Medien und somit denn Stillstand von Fluiden unmittelbar an Wänden besagt. Wenn diese Bedingung verletzt wird, so gilt [38]

$$u - u_{wand} = \beta \cdot \frac{\partial u}{\partial n},$$

wobei \vec{n} der Vektor senkrecht zur Wand ist und u für die jeweilige (Fluid-)Geschwindigkeit steht. In Abbildung 13 ist dieses Verhalten grafisch dargestellt. Üblicherweise weisen wässrige Flüssigkeiten auf glatten hydrophilen Oberflächen eine Sliplänge von etwa einem Nanometer

auf; auf glatten hydrophoben Oberflächen können es einige zehn Nanometer werden. Demgegenüber können sich auf SHS Sliplängen bis zu einigen Mikrometern einstellen, in Extremfällen wurden sogar bereits 185 Mikrometer experimentell nachgewiesen [39]. Große praktische Auswirkungen haben diese großen Sliplängen dadurch, dass sie maßgeblich den Strömungswiderstand von Mikrokanälen verringern können [40] [41].

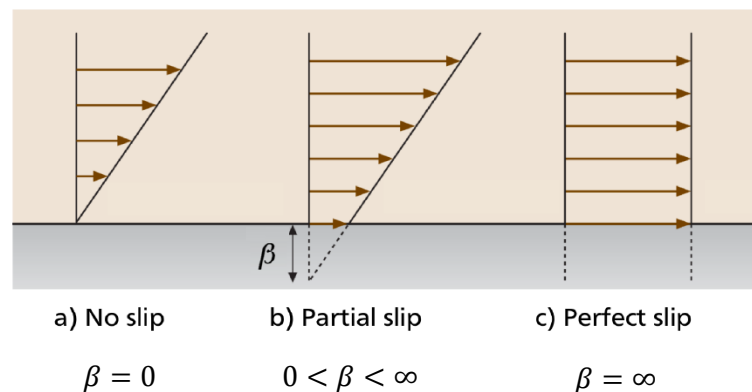


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Abweichung einer Strömungsrandbedingung von der Wandhaftbedingung mit einer Sliplänge β . Abbildung aus [42].³

Wenn jedoch, beispielsweise aufgrund äußerer Einflüsse wie einem gesteigerten Systemdruck oder der Verringerung der Grenzflächenspannung, die Grenzfläche zwischen der Flüssigphase und der in den Kavitäten eingeschlossenen Gasphase kollabiert, so bezeichnet man dies als den Cassie-Wenzel-Übergang und bezeichnet den neuen Status als Wenzel Zustand. In der durch elektrostatische Kräfte verursachten Variante wurde dieser Übergang z.B. durch Mugele [3], Bartolot [43] oder Taboryski [44] untersucht. Obwohl beispielsweise Tropfen ähnlich wie beim Cassie Zustand einen sehr großen Kontaktwinkel nahe 180° haben können, werden die Zwischenräume zwischen den Mikrorauheiten nun von der Flüssigkeit ausgefüllt und benetzt. Dadurch verringert sich die Mobilität von Tropfen auf der Oberfläche massiv, in der Regel können sie nicht mehr vollständig abrollen, so dass bei einer mit hinreichender Kraft erzwungenen Bewegung Flüssigkeitsrückstände in den Kavitäten zurückbleiben. Auch die im Cassie Zustand vorhandene große Sliplänge von Oberflächen ist nicht mehr gegeben.

In Abbildung 12 sind beide Benetzungszustände (Cassie-Baxter und Wenzel) schematisch dargestellt.

³ Adapted by permission from Springer Nature: Microfluidics: *The No-Slip Boundary Condition* by Lauga, Brenner, Stone, Tropea (Editor) (2007)

2.4.3.2 Liquid Infused Surfaces

Bei einer LIS wird eine nicht-wässrige Flüssigkeit (in der Regel ein Öl) auf eine feste Oberfläche aufgebracht, um auf dieser als eine Art Schmiermittel für wässrige Tropfen zu dienen. Dabei ist es zwingend erforderlich, dass das Öl die Oberfläche so gut benetzt, dass es auch als sehr dünne Schicht stabil die Oberfläche bedeckt ohne aufzureißen und auch von einem Wassertropfen nicht verdrängt werden kann. Zu diesem Zweck eignen sich oft superhydrophobe Oberflächen, die zwar nicht von Wasser, aber dafür von hydrophoben Fluiden (z.B. Silikonöl) sehr gut benetzt werden, man kann von „Superlipophilie“ sprechen [1]. Aufgrund ihrer Oberflächenstruktur werden diese Oberflächen auch „SLIPS“ genannt (Slippery Liquid Infused Porous Surface).

Einige Stoffkombinationen erlauben jedoch auch den Verzicht auf die Oberflächenstrukturierung, sodass man eine glatte, homogene, wasserabweisende Oberfläche erhalten kann, deren Ölfilm auch bei sehr geringen Dicken unter einem Wassertropfen stabil bleibt und somit den direkten Kontakt Wasser-Feststoff verhindert. Ohne diesen Kontakt gibt es keine Anhaftung des Tropfens, wodurch dessen Abrollwinkel verschwindet, ähnlich eines vollständig schwimmenden Tropfens. Anders ausgedrückt kann die Wand-Haftbedingung des Tropfens an der festen Oberfläche so umgangen werden.

Zu beachten ist, dass eine LIS nicht superhydrophob sein muss, der scheinbare Kontaktwinkel zwischen Feststoff und Wassertropfen kann sogar unter 90° sinken. Entscheidend sind hier nur die Grenzflächenspannungen $\sigma_{l_1l_2}$, σ_{l_1g} und σ_{l_2g} und nicht die Interaktion des Tropfens mit dem Substrat σ_{l_1s} .

In Abbildung 14 ist eine SLIPS und eine glatte LIS mit jeweiligem Wassertropfen schematisch dargestellt.

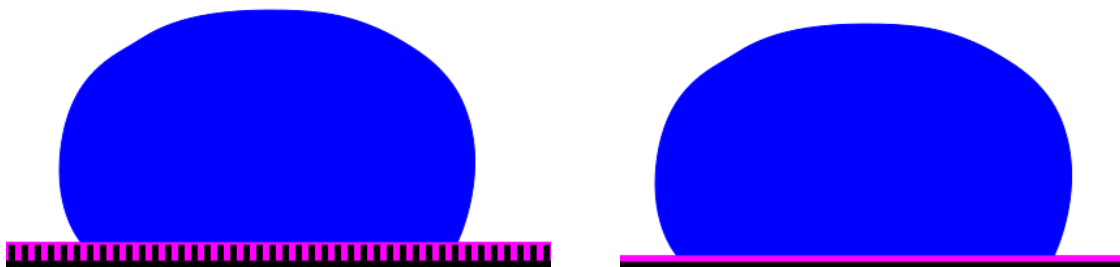
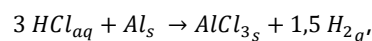


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Slippery Liquid Infused Surface (SLIPS) (links) und einer Liquid Infused Surface (LIS) (rechts). Das feste Substrat ist schwarz, das ölige Schmiermittel violett und der Wassertropfen blau dargestellt.

2.4.4 Produktion von superhydrophoben Aluminiumoberflächen

Eine mögliche Oberfläche für das Experiment ist in [45] und [46] beschrieben. Es handelt sich um ein Substrat aus Aluminium, dessen Oberfläche superhydrophobiert wurde. Dazu wird die Aluminiumoberfläche zunächst mit feinem Schleifpapier abgeschliffen. Dabei sollen die Oxidschicht und Verunreinigungen entfernt werden. Dann wird das Substrat mit Wasser gereinigt und anschließend für etwa 10 Minuten in 4 M Salzsäurelösung getaucht. Dabei wird durch Korrosion eine Mikrorauheit auf der Oberfläche geschaffen. Die ablaufende Korrosionsreaktion lautet



es entsteht also festes Aluminiumchlorid. Lose Teile dieser Korrosionsrückstände werden im Ultraschallwasserbad entfernt. Nach der Säuberung wird das Substrat gründlich getrocknet und daraufhin für eine Stunde in eine einprozentige (wt) Lösung von Trideca-Fluor-Octyl-Tri-Ethoxy-Silan in wasserfreiem Ethanol getaucht. Die Wasserfreiheit des Lösemittels und der Probe sind wichtig, da das Ethoxysilan bevorzugt mit Wasser reagiert, anstatt sich wie beabsichtigt an die Aluminiumoberfläche zu binden.

Nach einem Abspülen ist das Substrat superhydrophob; Wassertropfen haben keinen sinnvoll messbaren Kontaktwinkel mehr (d.h. der Winkel liegt im Bereich von 180°) und einen Abrollwinkel von idealerweise weniger als einem Grad. Dies wird dadurch erzeugt, dass die raue, angeätzte Oberfläche des Substrats nicht mehr aus hydrophilem Aluminium bzw. Aluminiumoxid besteht sondern aus den Fluoralkyl-Ketten des Silans, welche chemisch genau einem kurzen Stück PTFE entsprechen, was auf glatten Oberflächen ein sehr wasserabweisendes Verhalten zeigt. In Kombination mit der durch den Ätzprozess geschaffenen Oberflächenrauheit führt die intrinsische Hydrophobizität zu einer Superhydrophobizität.

Ein analoges Vorgehen bei Stahl, Messing und anderen Metallen zeigt ähnliche Ergebnisse [45] [47] [48].

2.4.5 Versuche mit SHS-Aluminium

Die ersten Untersuchungen zur gezielten Mobilisierung von Wassertropfen mit elektrischen Feldern wurden mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Oberflächen durchgeführt. Dabei wurden Wassertropfen mit $10 \mu\text{l}$ Volumen mit einer Pipette auf die geerdeten Substrate gesetzt und mit der Stabelektrode beeinflusst. Dabei konnte anhand von Verformungen des Tropfens eine eindeutige Anziehung zwischen Tropfen und Elektrode festgestellt werden. Jedoch gab es in der Regel keine Bewegung des Tropfens auf der Oberfläche.

Durch die hohe Oberflächenrauheit des Substrats liegt ein Wassertropfen auf einem der beschriebenen SHS-Aluminiumsubstrate in der Regel im Cassie-Baxter Zustand vor. Dieser erlaubt die hohe Mobilität auf der Oberfläche bzw. sorgt für die geringe Reibung oder Haftung zwischen Tropfen und Oberfläche. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes kann es, wie in Kapitel 2.4.3.1 beschrieben, zum Umschlag in den Wenzel Zustand kommen. Dadurch, dass der Tropfen nun in den Rauheiten der Substratoberfläche verankert ist, ist die Haftung zwischen Tropfen und Oberfläche massiv erhöht. Ein Abrollen ist so nun nicht mehr möglich, insbesondere nicht mit Hilfe eines elektrischen Feldes, da dessen Verstärkung immer gleichzeitig auch eine Verstärkung der Anhaftung verursacht. Die auf die Tropfen wirkende Horizontalkomponente der elektrischen Kraft bewirkt dann nur noch eine seitliche Verformung des Tropfens, ohne dabei seine Basis/Kontaktfläche zu bewegen. Die daraus resultierende Dehnung ist in Abbildung 15 gezeigt, und führt bei weiterer Erhöhung der Feldstärke schließlich zu einem Zerreißen des Tropfens und (je nach weiteren Umständen) zur Bildung einer Fluidbrücke oder zu einem Lichtbogen, näher dargestellt in Kapitel 2.5.

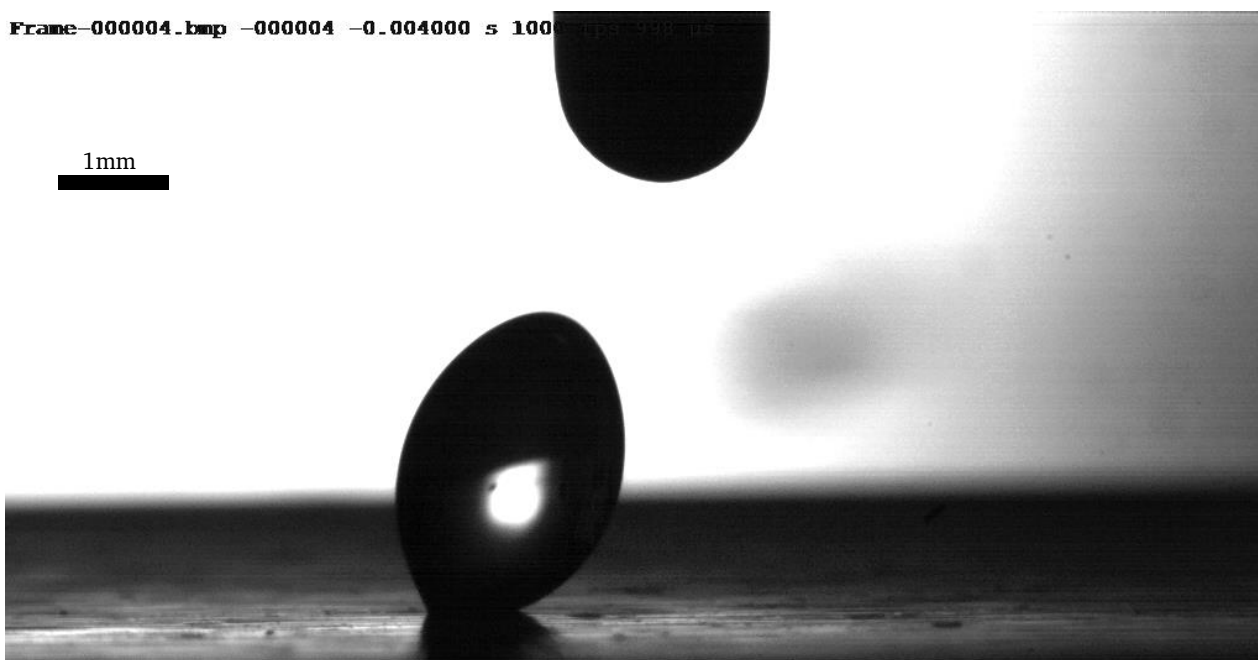


Abbildung 15: Dehnung eines „festhängenden“ Tropfens hin zur Elektrode, statischer Zustand; die feste Oberfläche ist elektrisch geerdet, die Elektrode (oben) ist mit einem Potential von 6kV beaufschlagt. $V_d = 10\mu\text{l}$, Fluid: H_2O . Der eingefügte Maßstabsbalken ist 1mm lang.

2.4.6 Produktion von superhydrophoben Polymeroberflächen

Eine andere mögliche Oberfläche für die Experimente zur elektrischen Tropfenmobilität sind strukturierte Muster aus Fluor-silanisierten Polydimethylsiloxan(PDMS)-Mikrosäulen. Die Herstellung erfolgt in vielen Schritten:

Zunächst wird ein Negativ der Projektion des gewünschten Säulenmusters im Fotoplot-Verfahren [49] auf eine Belichtungsmaske aufgebracht. Übliche Parameter sind Durchmesser sowie Minimalabstände zwischen den Säulen jeweils im Bereich von einigen zehn Mikrometern. Diese Masken wurden von der Zitzmann GmbH [49] hergestellt. Anschließend muss unter Reinraumbedingungen ein glatter Wafer, in der Regel aus Glas oder Silizium, durch Spincoating mit einem Photoresist beschichtet werden. Ein Photoresist ist ein Lack, dessen Löslichkeit in einem bestimmten Lösungsmittel durch Belichten mit elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge gezielt an- oder abgeschaltet werden kann. Beispielsweise können die hier verwendeten Lacke der SU-8 Familie [50] [51] durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht (Wellenlänge 365nm) ihre Löslichkeit in Cyclopentanon und verwandten Lösemitteln verlieren, indem die Strahlung eine Polymerisationsreaktion auslöst.

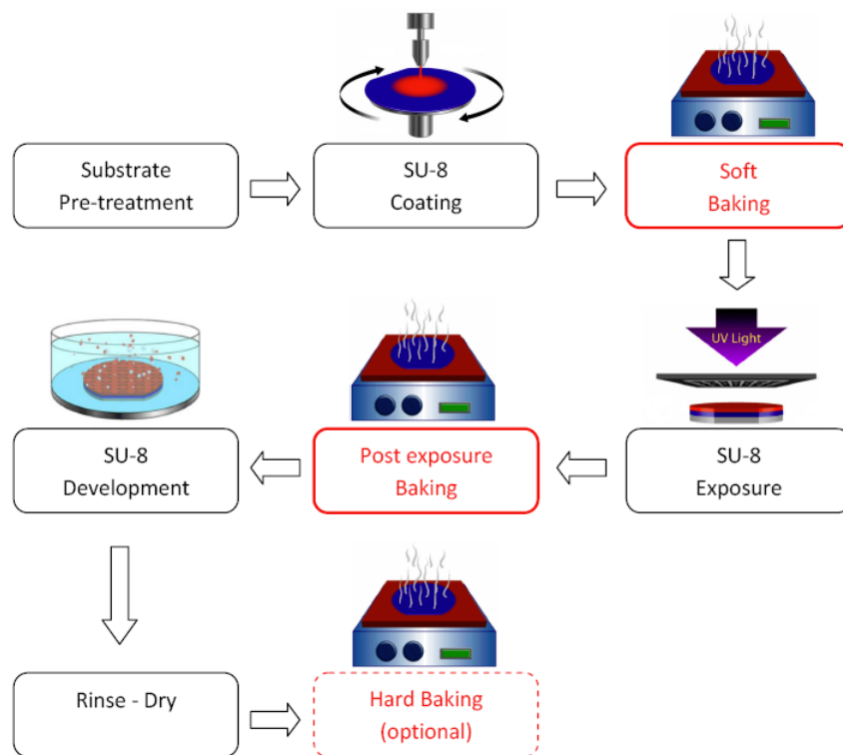


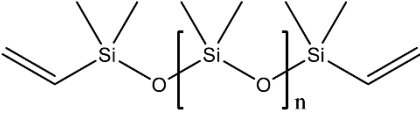
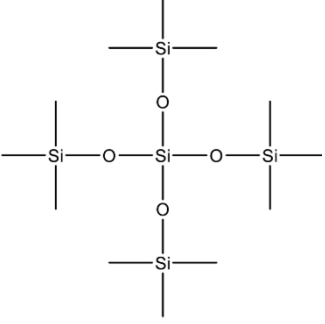
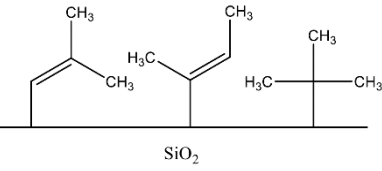
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Herstellung einer SU-8 Form. Abbildung aus [126].

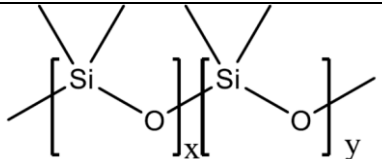
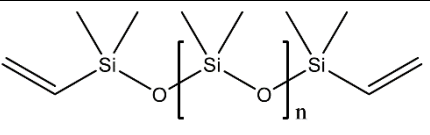
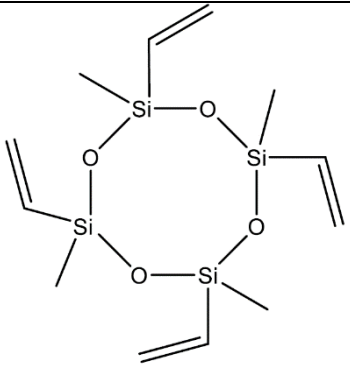
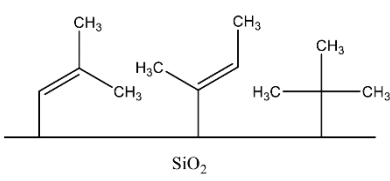
Nachdem in mehreren Heizzyklen Lösemittelreste verdampft werden, können die nicht-quervernetzten Bereiche mit Lösemittel abgespült werden, sodass schließlich die belichteten Bereiche als Strukturen mit klaren, senkrechten Kanten verbleiben. Da hier der nicht-bestrahlte Lack löslich wird bzw. bleibt, spricht man von einem Negativ-Photoresist. Die beim Spincoaten mit der Viskosität des gewählten Resists und der Drehzahl eingestellte Schichtdicke entspricht später der Höhe der Säulen, üblicherweise ebenfalls einige zehn Mikrometer. Beim Spincoaten handelt es sich um einen Prozess, bei dem eine Flüssigkeit auf ein schnell rotierendes, ebenes Substrat aufgebracht wird. In Abhängigkeit von Rotationsgeschwindigkeit (Zentrifugalkraft) und Viskosität des Fluids ergibt sich eine konstante Filmdicke [52]. Der gesamte hier

beschriebene Prozess der UV-Lithographie wurde in den Reinräumen des Instituts für elektromechanische Konstruktion der TU Darmstadt von Klaus-Dieter Voss durchgeführt. In Abbildung 16 ist der Prozess der SU-8 Strukturierung dargestellt.

Die so hergestellte Negativform der gewünschten Säulenstruktur kann nun als Gussform für die Herstellung von Elastomer-Säulenfeldern genutzt werden. Dazu wird Sylgard 184 angerührt, entgast und per Spincoating in gewünschter Dicke von etwa 150 Mikrometer auf die Form aufgebracht. Sylgard ist eine von Dow Corning hergestellte Produktfamilie von Polydimethylsiloxan (PDMS) Polymeren, die im Forschungsbereich der Mikrofluidik häufig als Grundstoff für einfach herzustellende, günstige und robuste Bauteile genutzt wird [53]. Diese, auch Silikonöl genannte Flüssigkeit, ist sehr zähflüssig mit einer Viskosität von etwa 5100 cP [54]. Wird ein Quervernetzer im Volumenverhältnis von etwa 10:1 (PDMS:Vernetzer) mit dem PDMS gemischt, so werden die zunächst linearen PDMS-Ketten zu einem Elastomer quervernetzt. Die genauen Zusammensetzungen der Sylgard Elastomerkits werden vom Hersteller nicht genannt, sind jedoch in [55] untersucht worden und in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Dow-Corning Sylgard 184 Komponenten nach [55], dort ist auch ein Reaktionsmechanismus angegeben. Die angegebene Unsicherheit der Konzentrationen ist erheblich, jedoch sind genauere Angaben zur quantitativen Zusammensetzung nicht bekannt. Die Dimethylsiloxan-Ketten sind die wesentlichen Monomere, das wesentlich für die Quervernetzung verantwortliche Molekül ist aufgrund seiner vier Bindungsstellen das Cyclotetrasiloxan.

Komponente „A“, Basis „Monomer“		
Dimethylsiloxan (Dimethylvinyl-terminated)	>60 %w.t.	
Tetra(trimethylsiloxy)silan	1-5 %w.t.	
Dimethylvinylated und Trimethylated Silica	30-60 %w.t.	

Komponente „B“, „Quervernetzer“		
Dimethyl-Methylhydrogen-Siloxan	40-70 %w.t.	
Dimethylsiloxan (Dimethylvinyl-terminated)	15-40 %w.t.	
Tetramethyl-Tetravinyl-Cyclotetrasiloxan	1-5 %w.t.	
Dimethylvinylated und Trimethylated Silica	10-30 %w.t.	

Bei einer Temperatur von 70°C dauert es etwa 50 Minuten, bis das Gemisch fest genug zum vorsichtigen Entformen ist. Eine anschließende Aushärtung im Ofen (weiterhin bei 70°C) kann mehrere Tage dauern [56]. Um eine vollständige Füllung der Form sicherzustellen, wurde der Ofen während der Reaktionszeit unter leichtes Vakuum gesetzt. Die SU-8 Form wird bei diesem Verfahren nicht beschädigt und kann wiederverwendet werden. Die Haftung zwischen der Form und den mit ihr verzahnten, erzeugten Säulen kann vermindert werden, in dem die Form vor jeder Benutzung mit Methyltrichlorsilan silanisiert wird. Dadurch verringert sich die Gefahr, dass Teile des Elastomergussteils abreißen und in der Form verbleiben. Solche Bruchstücke können meist nicht mehr entfernt werden, wodurch die Form unbrauchbar wird. Die Prozedur zur Silanisierung mit Methyltrichlorsilan ähnelt (bis auf das verwendete Silan) derjenigen, die im übernächsten Absatz beschrieben wird.

Die so erstellten Mikrosäulenfelder zeichnen sich durch eine hohe mechanische Robustheit aus. So überstehen die Strukturen etwa ein Biegen der gesamten PDMS Matte oder auch leichte Berührungen. Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber beispielsweise der direkten Verwendung

von SU-8 als Säulenmaterial, was ansonsten ebenfalls möglich wäre. Ausgehärtetes SU-8 verhält sich wie ein Duroplast, schon leichte mechanische Störungen (z.B. ein starker Tropfenaufprall) können zum Abbrechen großer Säulengebiete führen.

Die hergestellten Säulenfelder aus PDMS haben nach finaler Aushärtung einen leicht hydrophoben Charakter. Jedoch liegen Wassertropfen auf ihnen immer im Wenzel Zustand vor. Daher wird eine Beschichtung mit Fluoralkylsilanen (FAS), hier Perfluordecyltrichlorsilan ($\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{F}_{17}\text{Si}$), vorgenommen. Diese Beschichtung ändert den vorrückenden Kontaktwinkel

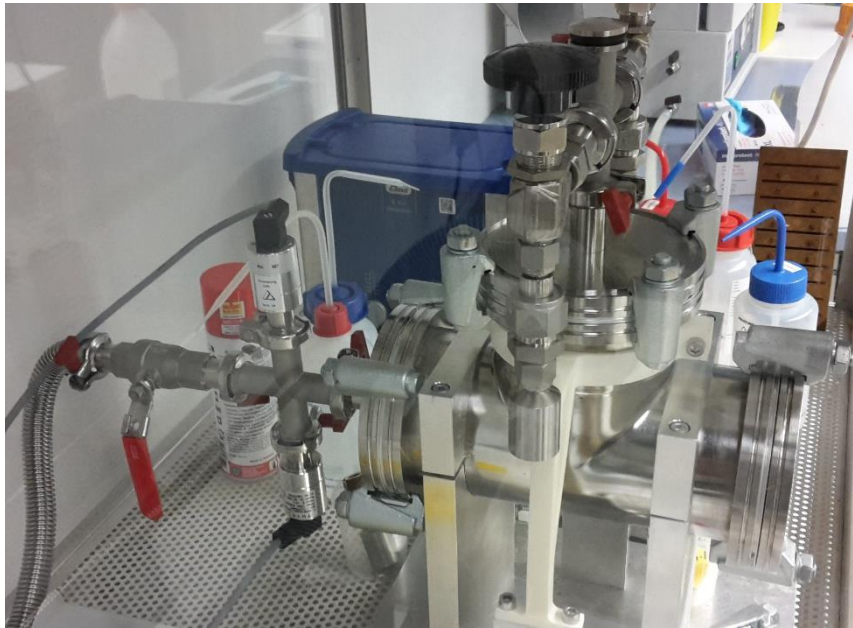


Abbildung 17: Vakuumkammer zur CVD. Links ist der Anschluss zur Vakuumpumpe. Rechts ist der Zugang zur Bestückung der Kammer. Oben sind zwei Nadelventile mit Stahlbehältern zum gezielten Zudosieren von Silanen, Wasser oder anderen Chemikalien.

des flachen Materials (PDMS) von $\theta_{a,PDMS-plain} = 112^\circ$ auf $\theta_{a,PDMS-flat-silane} = 120^\circ$, was, beachtet man die Streuung der Literaturwerte und die Abhängigkeit des Wertes vom Messverfahren, dem Idealwert von PTFE ($\theta_{a,PTFE-plain} = 121^\circ$ [31]) entspricht. Eine Anwendung auf die Säulenstruktur führt daher zu einer superhydrophoben Oberfläche, meist mit einer Wasserbenetzung im Cassie Zustand. Die Herstellung der Silanisierung geschah in Anlehnung an [57] mit einem Chemical Vapor Deposition Prozess (CVD), also einer chemischen Abscheidung aus der Gasphase. Dazu wurde das Substrat zunächst für etwa 10 Minuten in ein Sauerstoffplasma gebracht. Der Grund hierfür ist, dass so die zur Silanisierungsreaktion nötigen Hydroxy-Gruppen auf der PDMS Oberfläche entstehen konnten, deren Vorhandensein sonst nicht immer gesichert war [56]. Anschließend wurde das aktivierte Substrat zügig in eine Vakuumkammer (Abbildung 17) eingebracht. Der Druck wurde zunächst auf etwa 0,5-1 Pa abgesenkt. Nach Schließen der Verbindung zur Vakuumpumpe wurde ein Reservoir mit

Perfluorodecyltrichlorsilan mit dem evakuierten Volumen in Verbindung gebracht. Während einer Reaktionszeit von einer Stunde haben sich die Chloro-Silangruppen durch eine nukleophile Substitution mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche verbunden, womit eine feste Verbindung geschaffen wurde. Die so behandelten Oberflächen waren im Anschluss superhydrophob. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 18 dargestellt.

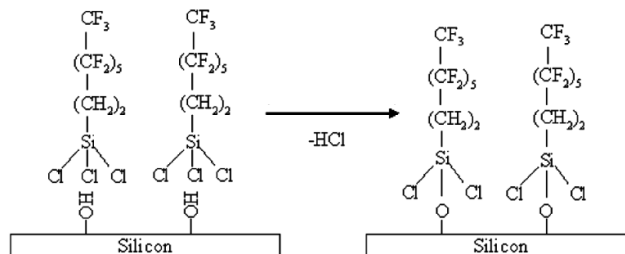


Abbildung 18: Reaktionsmechanismus der CVD-Silanisierung.
Abbildung aus [58].⁴

In Abbildung 19 ist als Endergebnis ein Wassertropfen auf einer entsprechend hergestellten Oberfläche zu sehen.

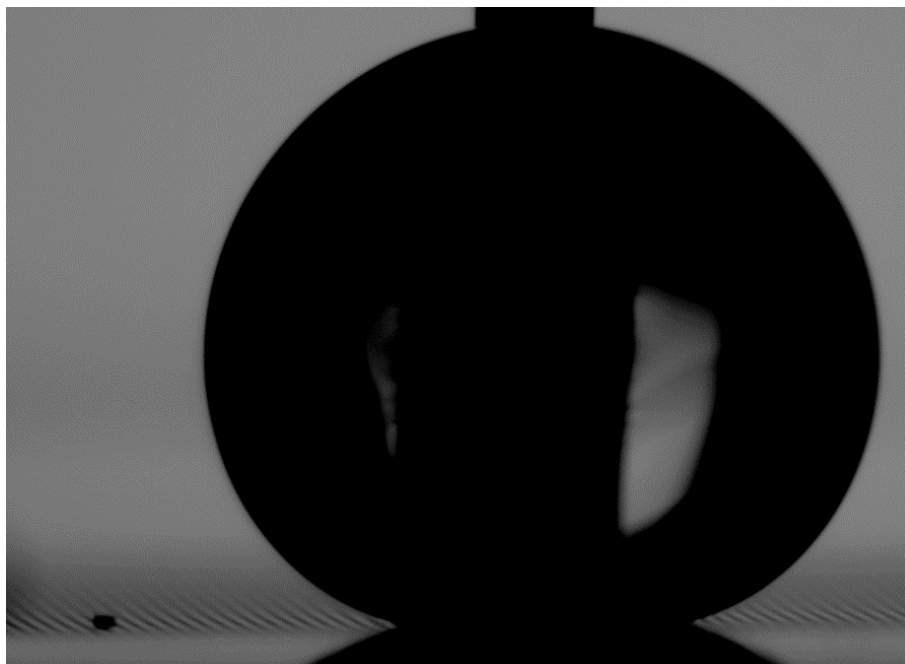


Abbildung 19: Wassertropfen auf FAS-silanisierter PDMS-Säulenoberfläche, Säulendurchmesser=Säulenabstand=30µm. Der Kontaktwinkel beträgt etwa 165-170°

⁴ Reprinted with permission from Langmuir: *Vapor-Phase Self-Assembled Monolayer for Improved Mold Release in Nanoimprint Lithography* Jung, Li, Wu 2005 © American Chemical Society

2.4.7 Versuche mit superhydrophoben Polymeroberflächen

Im Versuch wurden die wie soeben beschrieben hergestellten Substrate zunächst auf glatte Stahlbleche aufgebracht. Dies ist nötig, da das PDMS selbst elektrisch nicht leitend ist und die Metallbleche so als Erdungselektrode dienen (Vgl. Kapitel 2.4.1). Die Haftung zwischen dem Elastomer und der Metalloberfläche reicht dabei für eine hinreichend stabile Bindung, jedoch muss ein Entstehen von Luftblasen verhindert werden, da diese neben einer unebenen Oberfläche auch für ein ungewollt inhomogenes elektrisches Feld sorgen können.

Zunächst zeigte sich, dass Wassertropfen auf den beschriebenen Substraten von einer angelegten Spannung beeinflusst werden. Es zeigte sich eine deutliche Verformung der Tropfen hin zur Elektrode, wie in Abbildung 15 gezeigt. Jedoch war eine Bewegung des Tropfens über die Oberfläche nicht möglich, eine weitere Steigerung der angelegten Spannung und damit des elektrischen Feldes und der elektrophoretischen Maxwellspannung hin zur Elektrode führte im Extremfall lediglich zum Zerreißen des Tropfens in einen auf der Oberfläche verbleibenden Anteil und einen an der Elektrode haftenden Teil. Es ist anzunehmen, dass die fehlende elektrische Leitfähigkeit des Substrates dazu führt, dass sich auch ein Feld zwischen Tropfen und Erdungselektrode aufbaut. Dieses führt über den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Mechanismus der Dielektrophorese dazu, dass die Grenzfläche zwischen Tropfenfluid und der Gasphase zwischen den Säulen des Substrats hin zur Erdungselektrode gezogen wird. Dies führt zum Kollabieren des Cassie Zustandes hin zum Wenzel Zustand, was die Mobilität des Tropfens drastisch auf Null zurücksetzt.

2.4.8 Produktion von superhydrophoben Polymeroberflächen mit PVC-Beschichtung

In [59] wird eine Methode beschrieben, mit der superhydrophobe Filme auf glatten Oberflächen abgelagert werden können. Dabei wird das ternäre Gemisch Polyvinylchlorid(PVC) – Tetrahydrofuran(THF) – Ethanol(EtOH) verwendet. Während sich PVC in THF lösen lässt, ist dies in Ethanol nicht möglich. Gibt man zu einer THF-PVC Lösung etwa 56% Ethanol, so fällt PVC als Feststoff aus. Ethanol und THF haben ein unterschiedliches Verdunstungsverhalten, so beträgt der Dampfdruck (bei 20°C) von THF $p(\text{THF})_{20^\circ\text{C}}=173\text{hPa}$, der von Ethanol $p(\text{EtOH})_{20^\circ\text{C}}=58\text{hPa}$, bei Verdampfungsenthalpien von $\Delta H_V(\text{THF}) = 29,8\text{kJ/mol}$ bzw. $\Delta H_V(\text{EtOH}) = 40,5\text{kJ/mol}$. Somit ist zu erwarten, dass aus einer EtOH-THF Mischung der THF Anteil schneller verdunstet, zumindest bis zum Azeotropen Punkt bei $c(\text{THF})_{\text{EtOH}}=85\%_{\text{mol}}$ (thermodynamische Daten aus [60]).

Gibt man nun eine Mischung von THF, EtOH und etwas gelöstem PVC auf eine flache Oberfläche, so bildet diese zunächst wegen der guten Benetzung/niedrigen

Oberflächenspannung von THF einen dünnen, homogenen Flüssigkeitsfilm. Verdunstet nun das THF soweit, dass die Löslichkeitsgrenze des PVC aufgrund der relativ steigenden EtOH Konzentration erreicht wird, so fällt das PVC aus. Bei einem dünnen Flüssigkeitsfilm bildet sich statt Klumpen o.Ä. eine relativ dünne durchgehende Schicht. Da die Reste von THF und EtOH weiterhin verdunsten, bilden sich dabei in dem Film eine Vielzahl von Poren. Die Formbildung der Oberfläche hängen dabei von einer Vielzahl von Details ab, etwa von den Ausgangskonzentrationen der beteiligten Stoffe oder der Temperatur. Durch die Porosität der Oberfläche und die grundsätzliche Hydrophobizität des PVC (Kontaktwinkel auf flachem Film ca. 97° [61] [59]) ergibt sich so eine superhydrophobe Oberfläche, Wassertropfen haben einen Kontaktwinkel von bis zu 154° und rollen auf einer schrägen Ebene bereits bei einem Winkel von 7° ab. Da die genaue Form und Lage der mikroskopischen Poren jedoch unklar ist, kann nicht klar gesagt werden, ob es sich um einen Oberflächenzustand nach Cassie-Baxter oder nach Wenzel handelt.

Um eine eindeutig zuordenbare und stabile Cassie-Baxter Oberfläche zu schaffen, wurde nun eine PDMS- Säulenoberfläche (wie bereits in Abschnitt 2.4.6) als Grundsubstrat genutzt. Darauf wurde dann wie beschrieben die PVC-Schicht abgelagert. Da es auf den Stirnflächen der Säulen zu große Ablagerungen gab, wurden diese nachträglich mit einem Pinsel abgebürstet. Für die Superhydrophobizität und den Cassie-Baxter Benetzungszustand sind vor allem die Oberflächeneigenschaften an den Flanken wichtig, insbesondere an deren oberen Ende nahe der Stirnseite, da hier ein „Abrutschen“ der Grenzflächenkontaktlinie hinein in die Kavitäten zwischen den Säulen verhindert werden muss [3].

Die beschriebenen Oberflächen aus PDMS-Säulen mit PVC-Coating wurden im Projekt der German-Israeli-Foundation for Scientific Research and Development (GIF) „Electroosmotic control of flow patterns on superhydrophobic surfaces“ entwickelt und hergestellt, veröffentlicht unter [62].

2.4.9 Versuche mit superhydrophoben Polymeroberflächen mit PVC-Beschichtung

Die wie beschrieben hergestellten Oberflächen wurden wie schon zuvor die silanisierten Säulenfelder in Kapitel 2.4.7 zunächst auf glatte Metallbleche aufgebracht und auf diesen im bereits beschriebenen Aufbau eingebaut. Die hier verwendete Oberfläche besaß ein rechtwinklig angelegtes Säulenmuster, wobei der Durchmesser der Säulen wie auch der minimale Abstand zwischen ihren jeweiligen Rändern $10\mu\text{m}$ betrug. Die Höhe betrug $10\mu\text{m}$, die Dicke der darunterliegenden kontinuierlichen PDMS Schicht rund $100\mu\text{m}$.

(Wässrige) Tropfen haben auf diesen Oberflächen einen Kontaktwinkel von über 170° ; praktisch ist er nicht messbar bzw. 180° , da der scheinbare Winkel primär durch die Verformung

des Tropfens durch die Gewichtskraft erzeugt wird. In Abbildung 21 wird ein Tropfen auf der verwendeten Oberfläche gezeigt.

Unter Einwirkung des elektrischen Feldes der Elektrode wurde der Wassertropfen von dieser angezogen. Wie schon bei den FAS-silanisierten Oberflächen gab es auch hier meist einen Cassie-Wenzel Übergang, der gleichbedeutend ist mit einer Immobilisierung. In wenigen Fällen jedoch blieb der Cassie Zustand an der Oberfläche stabil, sodass zwar zunächst ein Widerstand durch Anhaftung überwunden werden musste, was einem (kleinen) Abrollwinkel entspricht. Bei ausreichender Feldstärke geriet der Tropfen jedoch in Bewegung und bewegte sich, angezogen durch die Elektrode, auf diese zu. Da es praktisch keinen größeren Widerstand gegen die – einmal begonnene – Bewegung gab, konnten hier sehr schnell erhebliche Geschwindigkeiten erreicht werden. In Abbildung 20 ist das Geschwindigkeitsprofil des beschriebenen Tropfens dargestellt. Es sind Geschwindigkeiten von über 40 mm/s erkennbar, kurzzeitige Spitzengeschwindigkeiten liegen sogar bei über 60 mm/s. Ebenfalls sichtbar ist, dass die Geschwindigkeit und damit der Impuls des Tropfens so hoch waren, dass es zu einem Überschwingen über die Endposition direkt unter der Elektrode hinaus kam.

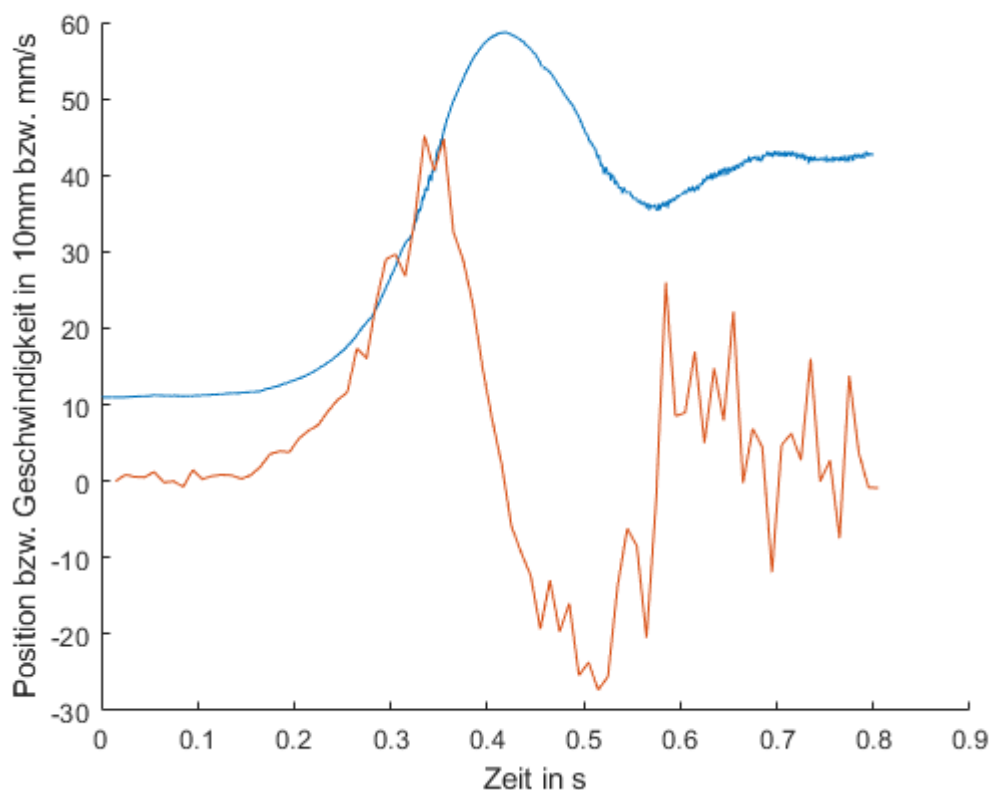


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der Position (blau) und der bereits geglättete Verlauf der zugehörigen Geschwindigkeit (rot) eines Wassertropfens auf einer superhydrophoben Säulenoberfläche.

Parameter: $U = 2 \text{ kV}$, $h = 4 \text{ mm}$, $R = 2 \text{ mm}$, $V_d = 5 \text{ }\mu\text{l}$.

Auch ein einfacher, qualitativer Schleppversuch wurde durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Tropfen der Bewegung der Elektrode zwar folgt, dies jedoch – ähnlich wie die unregelmäßig

strukturierte superhydrophobe Aluminiumoberfläche in Abschnitt 2.4.5 – nicht kontinuierlich, sondern in kurzen „Sprüngen“ mit jeweils hoher Geschwindigkeit.

Die Verwendung der beschriebenen PVC-beschichteten Säulenoberflächen ermöglicht also sehr hohe Transportgeschwindigkeiten des Tropfens. Jedoch wurde von einer weiteren Verwendung und Untersuchung abgesehen, da eine hinreichende Reproduzierbarkeit nicht gegeben war. Nur bei einem einzigen von fünf Substraten konnte ein einziges Mal das beschriebene Verhalten beobachtet werden, in allen anderen Fällen kam es zum Cassie-Wenzel Übergang. Eine so unsichere und unzuverlässige Lösung ist nicht geeignet, um als robuster Transportmechanismus zu dienen.

Neben den bisher beschriebenen Problemen bei der Verwendung der SHS ergeben sich weitere Probleme aus den elektrischen Eigenschaften der Oberfläche. Da die PDMS Schicht nicht leitfähig ist, können auch die darauf befindlichen Tropfen nicht geerdet werden. Für die dielektrophoretische Interaktion zwischen Elektrode und Tropfen spielt das zunächst keine große Rolle, solange sich die geerdete Elektrode flach direkt unter der nur etwa $100\mu\text{m}$ dicken PDMS Schicht befindet. Bei erfolgter Annäherung des Tropfens an die Elektrode steigen jedoch die totalen, d.h. nicht nur die horizontal projizierten, Kräfte auf die Grenzfläche des Tropfens. Durch Verformung und winzige, extrem kurzlebige Taylorcones [63] können Teile des Tropfens nah genug an die Elektrode kommen, um von dort eine elektrische Ladung zu übernehmen. Bei fehlender Erdung, durch die eine solche (kleine) Ladung sofort abfließen könnte, ergibt sich nun sofort eine sehr große elektrostatische Abstoßung zwischen Tropfen und Elektrode. Der Tropfen wird mit sehr großer Geschwindigkeit vom Substrat herunter katapultiert. Bei wenigen

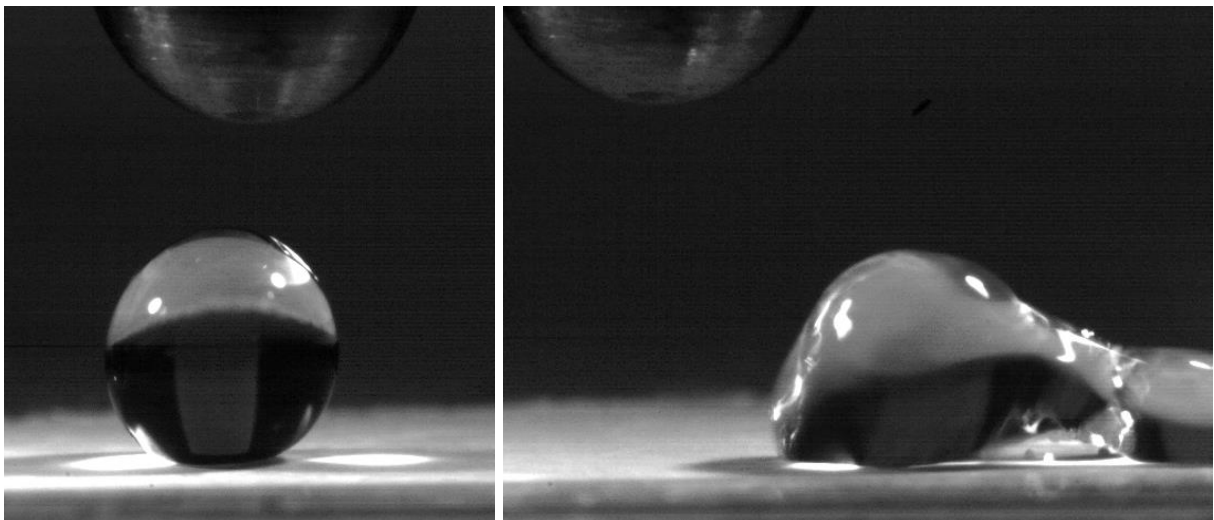


Abbildung 21: Links: Wassertropfen ($10\mu\text{l}$) auf SHS, angezogen von der Elektrode (oben am Bildrand). Rechts: Ebenfalls $10\mu\text{l}$ Wassertropfen auf derselben Oberfläche, etwa 40ms nach dem ersten Kontakt zur Elektrode. Der Kontakt ist auch bei einer Aufnahmerate von 1000 Bildern pro Sekunde nicht klar auf einem Bild zu erkennen, er kann also nur weniger als eine Millisekunde gedauert haben.

Versuchen wurden sogar Spitzengeschwindigkeiten von über 200mm/s gemessen. Diese Abstoßungskraft ist sogar so groß, dass sie zu einer hoch dynamischen, extremen Verformung des Tropfens führen kann, bevor dieser sich entfernt. In Abbildung 21 ist ein Tropfen auf einer SHS abgebildet, wenige Millisekunden nachdem es einen Kontakt von unter einer Millisekunde Dauer mit der Elektrode gegeben hat. Die Deformation ist klar erkennbar, es hat sich sogar eine Art Brücke gebildet, die Tropfenform ist offensichtlich weit von einer Kugelform entfernt (die nach Young-Laplace zu erwarten wäre).

2.4.10 Produktion von Liquid Infused Surfaces

Zur Herstellung von LIS gibt es grundsätzlich verschiedene Optionen. Der wesentliche Punkt ist dabei, dass eine Oberfläche geschaffen werden muss, die von einem Öl so gut benetzt wird, dass der entstehende Ölfilm auch dann nicht aufreißt, wenn er zwischen einem Wassertropfen und der Oberfläche nur noch wenige Mikrometer dick ist.

Eine Möglichkeit dazu sind SLIPs. Diese Oberflächen erfordern jedoch eine recht aufwendig zu produzierende Struktur, weshalb hier ein anderer Weg gewählt wurde.

Die glatte Oberfläche der Substrate wurde chemisch so verändert, dass ihre chemische Zusammensetzung und Struktur derjenigen des flüssigen Silikonöls sehr ähneln oder sogar gleich sind. Dazu wurden zwei Methoden getestet. Eine Möglichkeit besteht darin, die Oberfläche mit einem CVD-Prozess ähnlich zu Kapitel 2.4.6 zu silanisieren. Dabei kam ein Silan zum Einsatz, das neben den zur Bindung nötigen Chlor Atomen eine C₁₀-Alkankette besitzt. Diese Kette ähnelt dem als Schmiermittel der LIS verwendeten Silikonöl ausreichend gut, um zunächst eine Benetzung der Oberfläche durch das Öl auch gegen Wassertropfen zu sichern. Im Hauptexperiment zeigte sich jedoch, dass diese Benetzung nicht unter allen Umständen ausreichend robust war, sodass durch die vertikalen Kräfte zwischen Substrat und Tropfen die Ölschicht irreversibel aufgerissen und verdrängt werden konnte. Diese Verdrängung führte zum Anhaften des Wassertropfens an die Oberfläche. Da aber auch so ein für die Durchführung der Versuche ausreichendes Parameterfeld existierte, wurde beschlossen, dieses Phänomen nicht weiter zu untersuchen. Es bleibt zu vermuten, dass die Verwendung eines Silans mit PDMS-Kette die Stabilität der benetzenden Ölschicht verbessern würde, jedoch gibt es nach ausgiebiger Recherche derzeit keine Bezugsquelle bzw. keine verfügbare Reaktionsvorschrift zur Herstellung einer solchen Chemikalie. Daher wurde als Alternative eine thermisch gesteuerte Reaktion anstelle der Silanisierung zur Bindung des Siloxans an die Substratoberfläche gewählt.

Bei dieser Methode nach Eifert [64] wird ein Substrat (z.B. Glas oder Metall) großzügig mit flüssigem Silikonöl bedeckt. Das Substrat kann dabei eine beliebige Form haben. Anschließend

wird das Substrat auf 300°C erhitzt, was über der Zersetzungstemperatur des Öls liegt (Zersetzung beginnt ab 200°C, Selbstentzündung an Luftsauerstoff ab etwa 400°C [65]). Dabei verdampft ein Teil des Öls, jedoch werden auch einige Moleküle mit freien Hydroxylgruppen des Substrats zur Reaktion gebracht. Ein Reaktionsmechanismus für diese kovalente Bindung des klassischerweise als reaktionsträge betrachteten Silikonöls wird z.B. in [66] vorgeschlagen, die immanente Präsenz von Hydroxylgruppen auf oberflächenoxidierten Metallflächen wird beispielsweise von [67] nachgewiesen. Nach Abkühlen der Probe müssen eventuelle Rückstände mit Aceton abgespült werden. Durch diese Beschichtung entsteht bereits eine Oberfläche mit einem hydrophoben Kontaktwinkel von Wasser von $\theta_{a, SiOil-bake} = 106 \pm 2^\circ$ [64], nahezu unabhängig von der Oberflächenchemie des ursprünglichen Substrats. Jedoch gibt es zunächst noch eine erhebliche Kontaktwinkelhysterese von materialabhängig deutlich über 10°, für die meisten Materialien über 20° [64]. Wird nun eine frische Silikonölschicht aufgebracht, so benetzt diese das Substrat vollständig. Die Kontaktwinkelhysterese eines Wassertropfens reduziert sich so massiv, bei Eifert auf etwa $\Delta\theta_{LIS} = 2 \pm 1^\circ$, dass von einem praktisch vollständigen Verschwinden gesprochen werden kann. Als Silikonöl sowohl für den Back-Prozess als auch insbesondere für die Imprägnierung wurde Silikonöl von Sigma-Aldrich (Produktnummer 317667) verwendet. Relevant für die späteren Versuche ist vor allem die niedrige Viskosität, die bei 5cSt liegt.

Um die verbleibende Hysterese und damit eine Anhaftung der Tropfen bei kleinen Triebkräften zu minimieren, wurde nun (anders als bei SLIPSSs) die Oberflächenrauheit minimiert. Hierzu wurden zunächst möglichst glatte Substrate verwendet. Nach mehreren Versuchen mit verschiedenen handpolierten Blechen und Stahlblechen zur Spiegelherstellung, die durch Elektropolishing geglättet worden waren, führten schließlich aluminiumbesputterte Siliziumwafer zu guten Resultaten. Hier werden zunächst die Eigenschaften von monokristallinen Siliziumwafern [68] aus der Halbleiterindustrie ausgenutzt. Diese Substrate sind absolut eben und nicht leicht gekrümmt, wie es bei in Walzprozessen hergestellten Blechhalbzeugen immer der Fall ist. Weiterhin besitzen sie eine extrem glatte Oberfläche. Um auf diese Oberfläche einen metallenen Leiter aufzubringen wurde das Sputterverfahren gewählt. Dabei wird ein hochreines Metalltarget aus Aluminium mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die so aus dem Target herausgelösten Metallionen lagern sich dann aus der Gas- bzw. Plasmaphase auf den Wafer ab. Es wurde eine 50nm dicke Aluminiumschicht hergestellt. Die geringe ursprüngliche Oberflächenrauigkeit des Wafers wird dabei auf die neue Oberfläche vererbt.

Ein leichter verfügbares Substrat mit ebenfalls sehr geringer Rauigkeit ist Glas. Jedoch wurde bei Testversuchen festgestellt, dass die aufgedampfte Metallschicht auf Labor-üblichem Kalk-

Natron Glas durch Belastungen bei elektrischen Durchschlägen o.Ä. (siehe Kapitel 2.5) zerstört wurde. Die beschichteten Siliziumwafer haben entsprechende Ereignisse meist unbeschädigt überstanden, es scheint also eine bessere Haftung zwischen Aluminium und Silizium zu bestehen als zwischen aufgedampftem Aluminium und Glas.

Um beim Einbrennen der Siloxanschicht eine möglich gleichmäßige Beschichtung zu erzeugen, wurde hier der in der Originalquelle beschriebene Einbrennprozess auf einer Heizplatte [64] ersetzt durch die langsame Erhitzung in einem vor Staub schützenden Stahlbehälter in einem Ofen. Das Substrat wurde dabei nicht mehr mit einer größtenteils verdampfenden Ölschicht benetzt, sondern vollständig in ein etwa 1cm tiefes Bad gelegt. So konnten Unregelmäßigkeiten durch eingebrannte teil-polymerisierte Ölreste sowie Fremdstoffe verringert werden. Auch führte die immer leicht inhomogene Temperaturverteilung auf einer Heizplatte zu Marangoniströmungen auf dem Substrat, wodurch Unregelmäßigkeiten entstanden. Im Ölbad im Ofen konnte dies nun verhindert werden.

Durch Weißlichtinterferometrie konnte die Rauigkeit der so hergestellte Oberflächen auf typischerweise 1nm bestimmt werden. Die Kontaktwinkelhysterese verringerte sich relativ zu den Werten aus [64] erneut, auf den besten hergestellten Oberflächen war sie sogar zu gering um messbar zu sein ($<0,1^\circ$).

Generell ist zu sagen, dass der „Einbrennprozess“ mit Silikonöl auf Metalloberflächen seit Jahrzehnten auch großtechnisch industriell eingesetzt wird, etwa zur Hydrophobisierung diverser Medizinprodukte [69] [70]. Erstaunlicherweise gibt es zu diesem Verfahren bisher kaum wissenschaftliche Veröffentlichungen. Vermutlich ist dies der Grund dafür, dass diese Methode in der wissenschaftlichen Laborpraxis weitgehend ignoriert wird.

2.4.10.1 Bildung von Siliziumcarbid im Ofen

Beim Einbrennen des Silikonöls im Ofen bei 300°C ist darauf zu achten, dass der entstehende Dampf aus Öl und möglicherweise auch verschiedenen Produkten einer langsamen thermischen Spaltung gut abziehen können, sodass die Atmosphäre über der Oberfläche größtenteils aus Luft besteht. Wird dies nicht gewährleistet, so kann es dazu kommen, dass sich nach einiger Zeit und nach vollständigem Verschwinden des flüssigen Öls eine feste Ablagerung aus dem Dampf bildet, eine Art Kondensat/Sublimat. Die gebildete Substanz war eine weiße, unebene Schicht mit geringer mechanischer Stabilität. Sie besaß jedoch superhydrophobe Eigenschaften. In Abbildung 22 ist ein Foto eines Wassertropfens auf der Schicht abgebildet. Bei der Produktion darf natürlich kein vollständiger Volumenabschluss erfolgen, da sonst durch die Volumenerhöhung durch Verdunsten/Verdampfen des Öls ein Platzen des Behälters zu erwarten ist.

Als Erklärung für das Entstehen und als mögliche Zusammensetzung der Substanz bietet sich eine Veröffentlichung von 2006 an [71]. Darin wird beschrieben, wie Silikonöl ebenfalls in einem geschlossenen Reaktionsbehälter thermisch zerlegt wird, allerdings bei 800°C. Anschließend bilden sich dort ungeordnete Säulen oder faserartige Strukturen aus Siliziumcarbid (SiC) mit Längen in Bereichen von bis zu 1,5µm und Durchmessern von etwa 50nm. In [72] wird Silikonöl bei 320°C verdampft und aus der Dampfphase auf geheizte Substrate ($T > 330^{\circ}\text{C}$) abgeschieden. Dabei bilden sich je nach Einfluss der Schwerkraft feine Fasern mit ähnlichen Abmessungen wie in [71] (Bildung auf einem Substrat) oder größere Strukturen mit Durchmessern im Bereich eines Mikrometers (Bildung unter dem Substrat, also hängend). Die Faserstrukturen weisen einen Kontaktwinkel mit Wasser von rund 170° auf, sind also klar superhydrophob, während die größeren Strukturen nur im Bereich von 120° - 160° lagen, abhängig von der Temperatur des Ablagerungssubstrats.

Es wird davon ausgegangen, dass die hier gefundenen Oberflächen ähnlich zu den Beschriebenen sind.

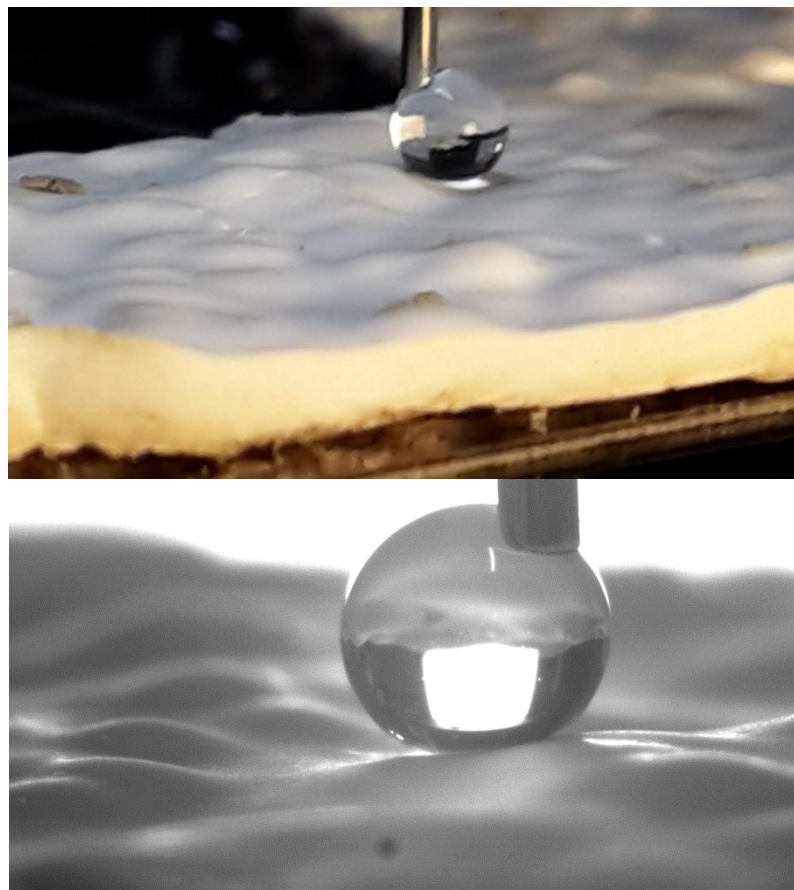


Abbildung 22: Wassertropfen (10µl) auf der entstandenen Oberfläche. Es ist zu erkennen, dass die Tropfen nicht an der Oberfläche anhaften. Bei "Abwurf" des Tropfens aus einigen Millimetern Höhe springt er meist vom Substrat.

2.4.11 Oleoplaning

Mit den wie beschrieben hergestellten LIS-Oberflächen konnten anhand der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Prozedur sehr gut Tropfenbewegungen mit elektrostatischen Feldern erzeugt werden. Jedoch zeigte sich sehr schnell, dass die erreichbare Geschwindigkeit stark von der Dicke der Ölschicht abhängig ist. Hierzu wurde als einfacher Test eine reproduzierbare Ölschicht erzeugt, indem ein mit starkem Überschuss an Öl bedecktes Substrat für eine längere Zeit vertikal aufgestellt wurde. Anschließend wurde die Geschwindigkeit bestimmt, mit der ein vordefinierter Wassertropfen auf der schräg aufgestellten Oberfläche aufgrund der Schwerkraft abrollte.

Durch die Verwendung einer schrägen Ebene wurde dabei eine bekannte, konstante Antriebskraft F_A vorgegeben entsprechend

$$F_A = F_g = \rho_d \cdot V_d \cdot g \cdot \sin(\alpha).$$

Die Schrägstellung und die Tropfengröße wurden dabei so gewählt, dass die Reynoldszahl

$$Re = \frac{u_d \cdot \rho_d \cdot d_d}{\mu_d}$$

stets kleiner als eins blieb.

Die Reynoldszahl gibt das Verhältnis von Trägheits(schein-)kräften zu den viskosen Kräften wieder. Das Kriterium einer Reynoldszahl kleiner als eins bedeutet also, dass die viskose Dämpfung dominiert und die Bewegung kriechend, d.h. quasi stationär ist. Die Beschleunigung des Tropfens kann dabei vernachlässigt werden, bei einer konstant einwirkenden Kraft (wie es bei einer schiefen Ebene der Fall ist) bleibt die Geschwindigkeit also ebenfalls konstant.

Wie in Abbildung 23 deutlich erkennbar, ist die Abrollgeschwindigkeit klar abhängig von der Zeit, die das Substrat aufrecht gestellt wurde, d.h. in der der aufgebrachte Ölfilm abfließen konnte. Dies steht in teilweise Widerspruch zu den Beobachtungen in [64].

Ein sich bewegender Tropfen verursacht selbst wiederum eine Änderung der Filmdicke in seiner Spur. Dies wurde zunächst hier in verschiedenen Vorexperimenten beobachtet, etwa als die Abrollgeschwindigkeiten von Tropfen auf schiefen Ebenen sich im Laufe einiger Wiederholungen merklich veränderten, was nur durch eine Veränderung der Gesamtoberfläche (festes Substrat + Ölfilm) möglich ist. Auch in der Literatur gibt es hierzu Untersuchungen, so wird in [73] quantitativ beschrieben, wie die Schichtdicke hinter einem bewegten Tropfen auf einer SLIPS von den experimentellen Parametern abhängt, zudem wird das von der Oberfläche

abgetragene und vom Tropfen aufgesammelte Volumen an Öl bestimmt. Daher ist es nicht zweckmäßig, vor Experimenten einfach eine definierte Filmdicke aufzutragen, da sich dann im Experiment die Gesamtoberfläche merklich verändern würde. Auch würden Tropfen durch das Aufsammeln von Öl verändert, was die reproduzierbare Platzierung der Tropfen enorm erschweren würde. Techniken hierzu wären etwa durch Spincoating oder auch durch die Methode, das Öl einige Minuten durch die Schwerkraft am senkrecht gestellten Substrat ablaufen zu lassen, wie in [64].

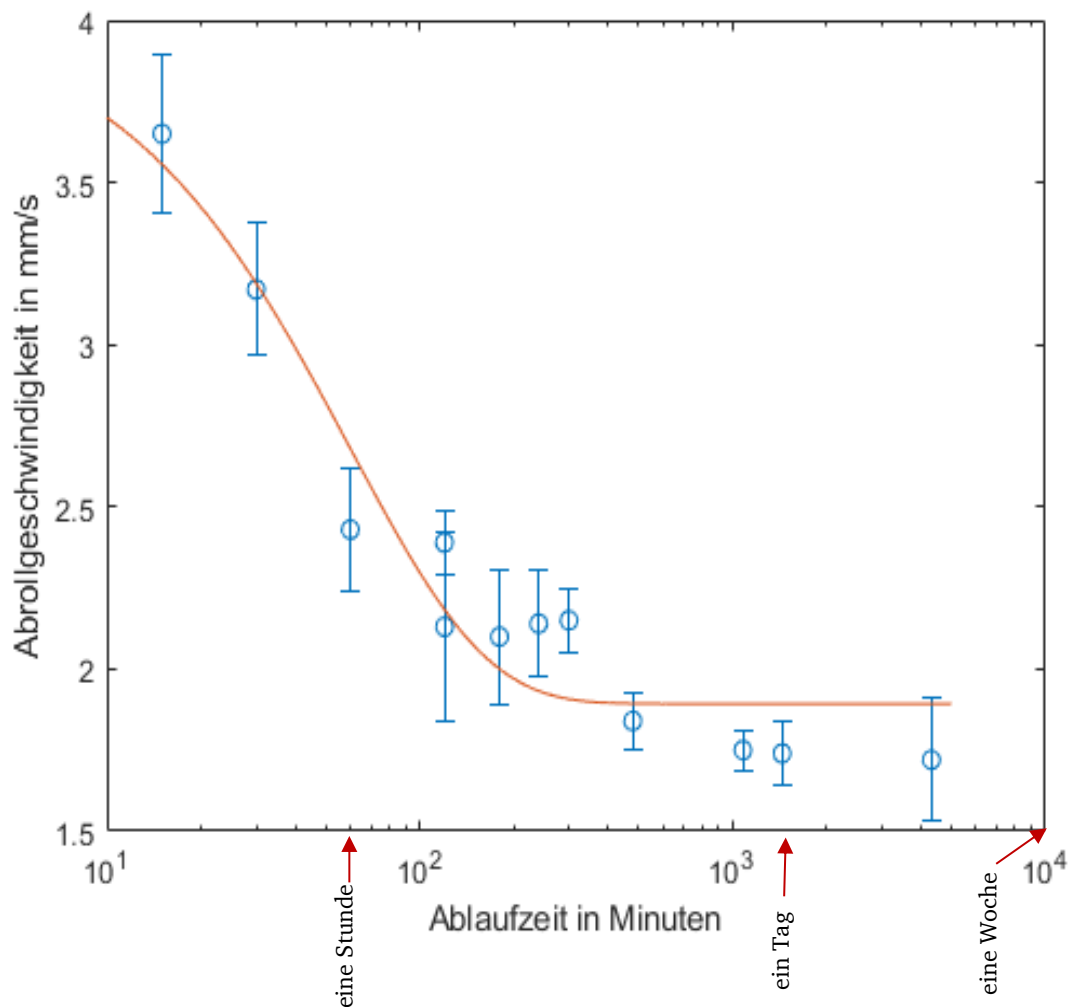


Abbildung 23: Tropfen-Abrollgeschwindigkeiten auf einem um den Winkel α schräggestellten Substrat. Variiert wurde die Zeit, die das Silikonöl zuvor von dem senkrecht gestellten Substrat ablaufen konnte, wodurch reproduzierbar die Ölschichtdicke eingestellt wurde. Jeder Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert aus zehn Wiederholungen, die Fehlerbalken die zugehörige Standardabweichung. Parameter: $V_d = 5\mu\text{l}$, $\mu_d = 213\text{cP}$, $\alpha = 10^\circ$. Die durchgezogene Linie ist eine Fitkurve nach dem Modell $u_d = a + b \cdot \exp(c \cdot t_{\text{Ablauf}})$ mit $a=1,893$, $b=2,134$, $c=-0,01662$.

Die Erkenntnisse aus diesen Voruntersuchungen wurden genutzt, um eine einfache Methode zu entwickeln, mit der die Ölschichten der Substrate vor einem Versuch reproduzierbar eingestellt werden konnten: Vor den eigentlichen Versuchen wurde die jeweils zu nutzende

Oberfläche als schräge Ebene montiert. Dann wurden jeweils 50 Tropfen diese Ebene hinunterrollen gelassen. Dabei wurde der Neigungswinkel der Ebene so gewählt, dass die Abrollgeschwindigkeit ähnlich der im Experiment angestrebten Geschwindigkeit war. Als Tropfen wurden das gleiche Fluid und dieselben Volumina verwendet wie im jeweils geplanten Hauptexperiment. Mit dieser sehr simplen und doch robusten Methode konnten einheitliche, reproduzierbare Ölschichten erzeugt werden, die zu sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen führten, wie in Kapitel 2.4.14 gezeigt wird.

2.4.12 Ramanspektroskopie-Messung der Silikonölschichtdicke unter einem Tropfen

Um die vorliegenden experimentellen Ergebnisse mit verwandten Untersuchungen aus der Literatur vergleichen zu können, ist die Schichtdicke des Ölfilms sowohl unter als auch neben dem Wassertropfen von Interesse. Auch der Mechanismus des „Oleoplaning“ (siehe vorhergehender Abschnitt) sollte so näher beschrieben werden. Als Werkzeug hierfür wurde zunächst die konfokale Raman-Spektroskopie gewählt.

Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um ein Verfahren, bei dem unter anderem Informationen über die in einer Probe enthaltenen chemischen Bindungen gewonnen werden können. Dazu wird eine Probe mit monochromatischem Licht (i.d.R. ein Laser) bestrahlt. Die in der Probe enthaltenen Moleküle, bzw. die Elektronen in den Molekülbindungen interagieren mit den Schwingungen des eingestrahnten Lichts und streuen Licht einer veränderten Wellenlänge zurück. Dieses Streulicht wird auf seine Wellenlänge hin analysiert. Durch Kalibrationsmessungen sind in der Literatur eine Vielzahl von charakteristischen Wellenlängen für verschiedene Bindungen in diversen Molekülen und Umgebungen bekannt. Da die Bindung zwischen zwei Atomen im Molekül unter anderem auch von anderen Atomen im Molekül, von der Temperatur sowie von etwaigen Lösemitteln beeinflusst wird, wirkt dies auch auf die abgestrahlte Wellenlänge. Aus den Intensitäten verschiedener Wellenlängensignale lassen sich zumindest relativ zueinander Konzentrationen bzw. die Häufigkeit verschiedener Bindungen im Molekül ermitteln. Weitere messbare Größen sind bei Feststoffen zum Beispiel mechanische Spannungszustände oder Kristallgitterorientierungen.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde mit Hilfe eines Mikroskops mit großer Tiefenschärfe jeweils nur der Bereich im Fokus des Objektivs beobachtet, da die Signale anderer



Abbildung 24: Foto des Setups zur Ramanspektroskopie am FG Physics of Surfaces (TU Darmstadt). Probenvolumina nicht hinreichend verstärkt zum Wellenlängendetektor geleitet wurden. Dadurch war es möglich, die Zusammensetzung einer Probe in Beobachtungsrichtung orts aufgelöst zu analysieren.

Um die Schichtdicke des Silikonöls unter dem Tropfen zu messen, wurde ein Tropfen mittig von oben betrachtet. Durch die mittige Position des Tropfens in der optischen Achse konnten eventuelle optische Effekte an der Tropfen-Luft Grenzfläche minimiert werden. Um den Tropfen in Position zu halten, wurde er in einer auf die LIS gelegten Schlinge aus einem Haar positioniert. Ohne diese Maßnahme bewegt er sich innerhalb von einigen Sekunden aus der Strahlposition heraus, da kein Substrat absolut horizontal ausgerichtet werden kann, wodurch die Schwerkraft die haftungsfreie Bewegung des Tropfens bewirkt.

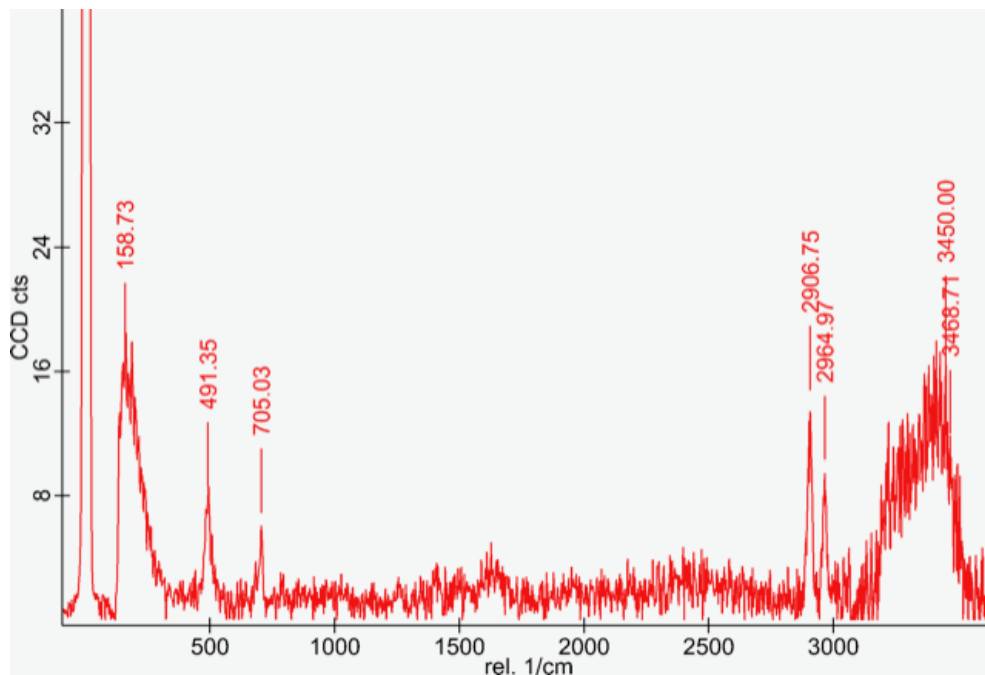


Abbildung 25: Ramanspektrum des Silikonöls der LIS mit einem Wassertropfen (über die Höhe gemittelte Werte). Die Wellenzahlen auf der Abszisse sind die inverse Wellenlänge der emittierten und detektierten Strahlung, auf der Ordinate ist die gemessene Intensität aufgetragen (die Einheit erlaubt nur relative, keine absolut quantitativen Aussagen). Es sind klar die Peaks zu erkennen bei 2906/cm (C-H Bindung), 491/cm (Si-O-Si Bindung) und der breite „Peak“ im Bereich um 3450/cm (O-H Bindung des Wassers) [122].

Bei den Messungen wurde ein Scan entlang der Z-Koordinate senkrecht zur Oberfläche durch einen Wassertropfen mit drei Mikrolitern Volumen durchgeführt. Der Tropfen wurde möglichst klein gewählt, um den Strahlengang vom Fokuspunkt durch den restlichen Tropfen möglichst kurz zu halten, da Wasser die infrarote Strahlung (typische Wellenlängen größer 3000nm) stark absorbiert. Ein Auszug der Ergebnisse ist in Abbildung 25 und in Abbildung 26 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die dem Silikonöl zugeordneten Wellenlängen einen klaren, gemeinsamen Intensitätsberg besitzen. Dessen Breite von etwa $30\mu\text{m}$ entspricht der Dicke der Ölschicht unter dem Tropfen. Auch ist sichtbar, dass es auf der unteren Seite (größere z-Werte) am Übergang vom flüssigen Öl zum festen Substrat einen relativ scharfen Übergang von hoher zu niedriger Konzentration gibt, während es auf der anderen Seite an der deformierbaren flüssig-flüssig Grenzfläche zwischen Öl und Wasser einen breiten Übergang gibt. Die verbleibende Unschärfe

des Übergangs zum festen Substrat kann vermutlich mit der Tiefen(un-)schärfe des Objektivs erklärt werden.

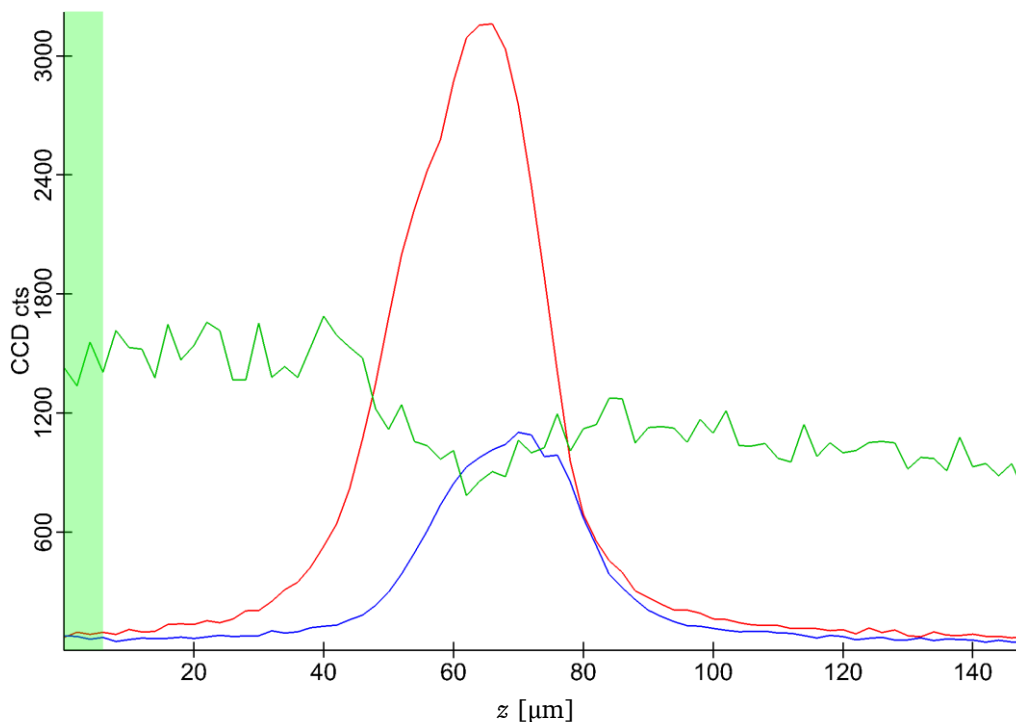


Abbildung 26: z-Scan durch einen Wassertropfen auf einer LIS. Rot und blau sind die Intensitäten der Methylgruppen ($2900 \pm 35/cm$) bzw. der Siloxanbindungen ($500 \pm 35/cm$) des Silikonöls, grün ist die gemessene Intensität des Wassers ($3350 \pm 250/cm$). Es wurden jeweils die Signalstärken im angegebenen Wellenzahlbereich aufintegriert. Der leichte Wiederanstieg und nur langsame Abfall der Wasserintensität nach der „Delle“ des Wassersignals unter dem Bereich der Ölschicht, also dort wo eigentlich nur festes Aluminium/Silizium sein sollte, wird mit den sehr guten Spiegeleigenschaften des Substrats erklärt, sodass hier quasi das mit zunehmendem Abstand schwächer werdende Spiegelbild des Wassertropfens vermessen wurde. Die Tiefenskala beginnt am Anfangspunkt der Messung; es gibt keinen Zusammenhang zwischen dem Wert der z-Koordinate und der Position des Substrats.

Bei Messungen der Ölschicht ohne Tropfen konnte hingegen kein deutliches Signal des Silikonöls detektiert werden, möglicherweise wegen der zu geringen Dicke des planierten, ungestörten Films. Nach Angaben aus [74] liegt die Gleichgewichtsdicke der Ölschicht im Bereich einiger Zehn Nanometer und damit klar unter dem räumlichen Auflösungsvermögen des Objektivs.

Die Raman-Spektroskopieuntersuchungen wurden am FG Physics of Surfaces der TU Darmstadt mit Alena Bell durchgeführt. Das Setup ist in Abbildung 24 dargestellt.

2.4.13 NMR-Messung der Silikonölschichtdicke

Eine weitere getestete Methode zur Ermittlung der Ölschichtdicke (sowohl auf der ungestörten Oberfläche als auch unter einem Tropfen) ist die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).

Im sehr starken magnetischen B-Feld im Innern des NMR-Spektrometers müssen ferromagnetische Komponenten in den eingebrachten Proben unbedingt vermieden werden. Da im Aluminium der Sputterschicht stets noch geringe Eisenspuren vorhanden sein können, wurde hier ein reines Glassubstrat verwendet.

Die Oberfläche von Glas kann genauso zu einer LIS modifiziert werden, wie das bereits für Metalloberflächen beschrieben wurde. Zunächst wurde eine kleine Glasprobe mit Öl bedeckt. Nachdem das meiste überschüssige Öl bei senkrechter Aufstellung des Substrats abtropfen konnte, wurde so zunächst ein erster Wert für eine ungestörte Ölschichtdicke ermittelt. Es wurden dabei die Konzentration von einzelnen Protonen, also der Wasserstoffatome des Silikonöls, gemessen. Um eine Ortsauflösung zu erhalten wurde das horizontal eingebaute Substrat mit dem Substrathalter dabei schrittweise bewegt.

In Abbildung 27 ist das Ergebnis dieser Untersuchung dargestellt. In der linken Darstellung sieht man die Ölschicht auf dem Substrat bei $z=0$ deutlich, zusätzlich auch eine (ungewollte) schwächere Verunreinigung mit Silikonöl an der Unterseite des Substrats bei $z=-1\text{mm}$. Die Dicke von 1mm entspricht genau dem verwendeten Glas. Bei $z=1\text{mm}$ gibt es einen weiteren, schwächeren Ausschlag. Die Ursache hierfür ist unklar, möglicherweise handelt es sich um Verunreinigungen am Probenhalter.

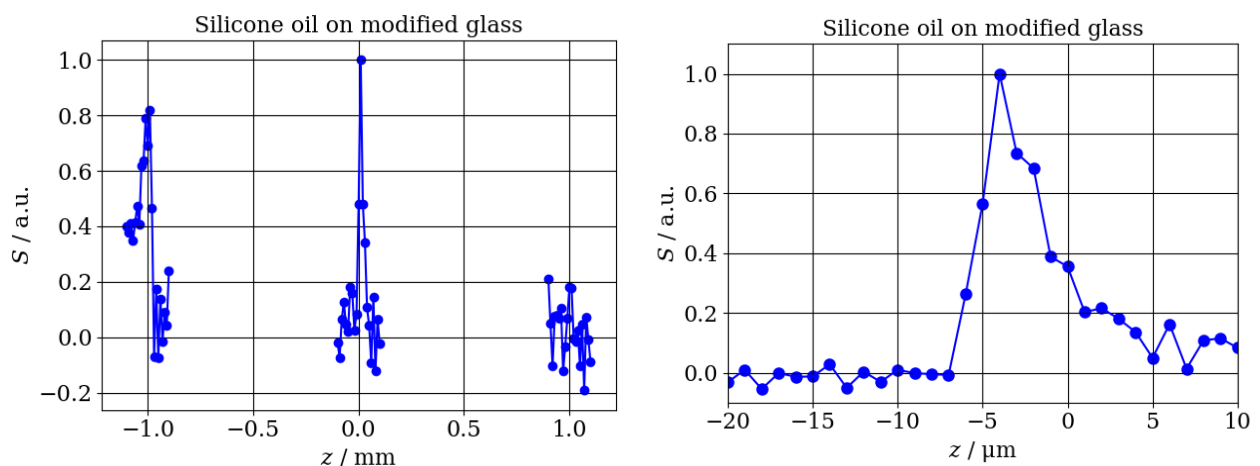


Abbildung 27: Ergebnisse der NMR-Untersuchung einer Glas LIS. Dargestellt ist der relative Verlauf der räumlichen Konzentration von ^1H -Kernen, dabei zeigt die Ordinate die relative Signalstärke (relative Größe ohne Einheiten). Diese kommen im Silikonöl, nicht aber im Glas der Probe vor. Die z -Koordinate zeigt dabei senkrecht zur LIS nach „oben“ (der Schwerkraft entgegen).

Im zweiten Teil der Abbildung ist der Bereich der oberen Oberfläche des Glases feiner aufgelöst. Hierbei erkennt man den relativ scharfen Abfall des Messwertes zum Glas hin, sowie einen ausgeschmierten Abfall des Signals hin zur unschärferen Öl-Luft Grenzfläche.

Der erkennbare lineare Abfall an der linken Signalflanke ist die scharfe fest-flüssig Grenze und erklärt sich dadurch, dass eine perfekte Ausrichtung der Probe im Spektrometer parallel zu den

Feldlinien des B-Feldes nicht möglich ist. Der weniger gleichmäßige Verlauf der Gas-flüssig-Grenzfläche (rechte Flanke) erklärt sich durch deren Beweglichkeit und Deformierbarkeit. Jede Ungleichmäßigkeit der Grenzfläche, sowohl räumlich als auch temporär, wirkt mit am ungleichmäßigen Abfall des Signals, das eine Integration der Konzentrationen über die gesamte Probenoberfläche ist.

Gleichwohl konnte eine Schichtdicke des ungestörten Silikonölfilms von rund fünf Mikrometern ermittelt werden. Dies ist in einer ähnlichen Größenordnung wie der Messwert aus [64] von $2,7\mu\text{m}$ (gemessen mit Ellipsometrie) und auch wie der aus [74] von $5\mu\text{m}$ (gemessen mit Interferometrie).

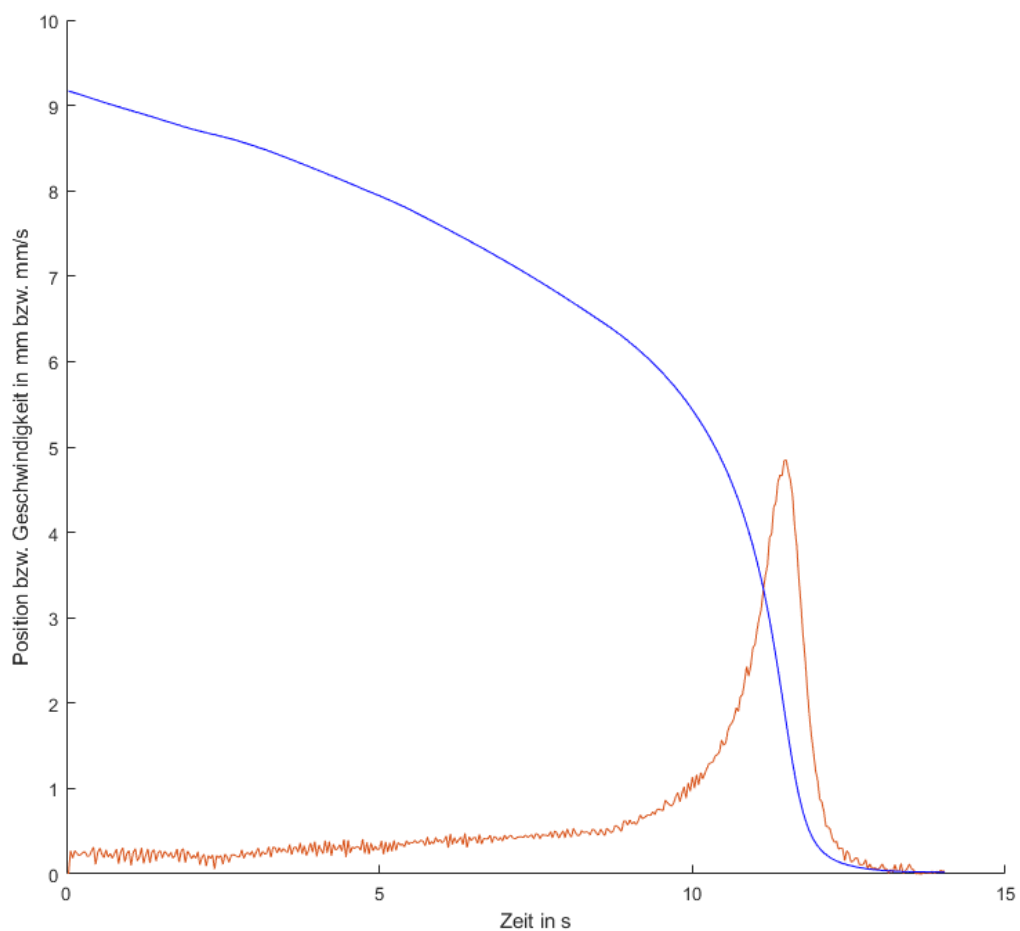


Abbildung 28: Position (blau) und Geschwindigkeit (rot) eines Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit (Einzeldurchlauf). Parameter: $V_d = 10\mu\text{l}$, $c_d(\text{Glycerin}) = 80\%_{\text{vol}}$, $h = 4\text{mm}$, $U = 4,2\text{kV}$, $\mu_d = 55\text{cP}$, $R = 2\text{mm}$

Aufgrund der enormen Schwierigkeiten der Platzierung von Proben im Messraum sowie bei der Horizontalstellung der Probenoberflächen wurde von weiteren Versuchen zur Messung der Schichtdicke, insbesondere unter aufsitzenden Tropfen, abgesehen. Es wäre zu diesem Zweck notwendig gewesen, deuteriertes Glycerin als Tropfenfluid zu verwenden, um das Hydrogenium des Silikonöls vom Deuterium des Tropfenfluids unterscheiden zu können.

Deutlich besser (günstiger) verfügbares schweres Wasser (D_2O) wäre während des lange dauernden Einstellens der Proben verdunstet.

2.4.14 Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen

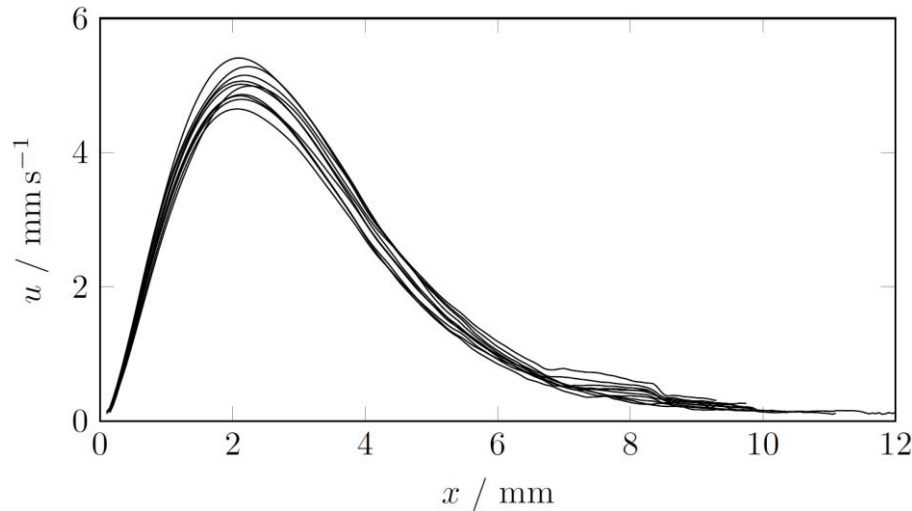


Abbildung 29: Geschwindigkeiten von mehreren gleichen Tropfen in Abhängigkeit vom horizontalen Abstand zur Elektrode. Jede Linie entspricht einem neuen experimentellen Durchlauf mit denselben Parametern: $U = 4,2 \text{ kV}$, $V_d = 10 \text{ }\mu\text{l}$, $h = 4 \text{ mm}$, $R = 2 \text{ mm}$, $\mu = 55 \text{ cP}$

Die entsprechend Kapitel 2.4.10 hergestellten Oberflächen ergeben einen Geschwindigkeitsverlauf wie in Abbildung 28 dargestellt. Wenn die Ölschicht wie beschrieben mittels Oleoplaning vereinheitlicht worden war, lagen die gemessenen Geschwindigkeitsprofile auf glatten, möglichst fehlerfreien Oberflächen nahezu identisch aufeinander, wie in Abbildung 29 gut sichtbar. Hier ist die Geschwindigkeit dargestellt in Abhängigkeit von der jeweiligen Position, und nicht mehr von der Zeit. Dadurch werden die unterschiedlichen experimentellen Durchläufe mit jeweils anderen Startpositionen und Anfangszeitpunkten der Kameraaufnahmen vergleichbar.

In Abbildung 30 sind neben einer Kurve, die mit der Standardmethodik aufgenommen wurde (den Tropfen nach Anschalten der Spannung auf die Elektrode zurollen lassen), auch einzelne Ergebnisse eingetragen, die mithilfe der Schleppmethode gewonnen wurden (Bewegung des Substrats mit konstanter Geschwindigkeit, Messung des sich einstellenden Schleppabstands des Tropfens hinter der Elektrode). Die Ergebnisse der Schleppmethode bestätigen die Standardmessungen, wobei die Reproduzierbarkeit bei der Schleppmethode schlechter ist.

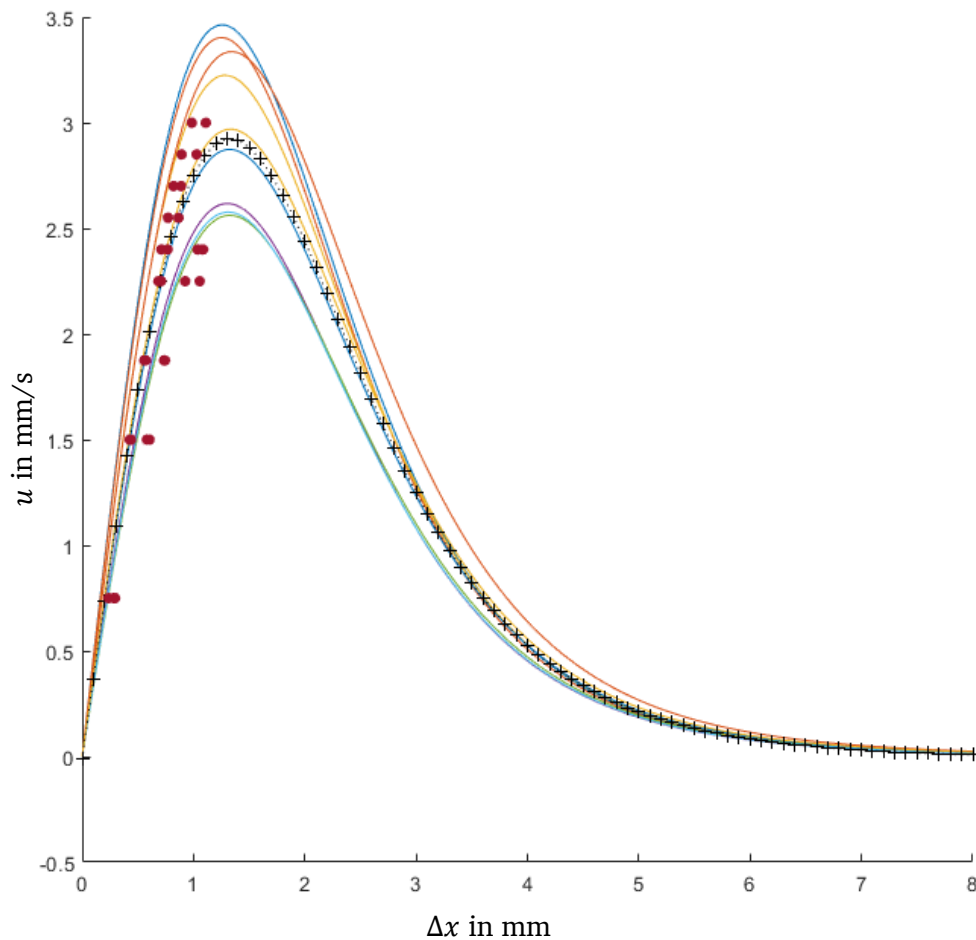


Abbildung 30: Tropfengeschwindigkeiten in Abhängigkeit von dem horizontalen Abstand zur Elektrode. Die verschiedenen Linien repräsentieren unterschiedliche Durchläufe, die gepunktete Linie mit den „+“-Symbolen den Mittelwert dieser Versuche. Die Punkt-Symbole stellen die Ergebnisse einzelner Messungen mit der Schleppmethode dar. Eine gute Ähnlichkeit ist zu erkennen.

Parameter: $U = 3,5 \text{ kV}$, $h = 3 \text{ mm}$, $R = 1 \text{ mm}$, $\mu = 210 \text{ cP}$, $c_{\text{Glycerin}} = 90 \text{ \%vol}$, $V_d = 5 \text{ }\mu\text{l}$

2.4.15 Maximalgeschwindigkeiten

Ein deutliches Charakteristikum der $u(x)$ -Kurven ist das jeweilige Maximum, also die höchste erreichbare Geschwindigkeit in der jeweiligen Parameterkonfiguration. In Abbildung 31 sind die Maxima verschiedener Konfigurationen aufgetragen. Dabei ist neben der angelegten Spannungsdifferenz als Variable auch das Tropfenvolumen als Parameter variiert worden.

Die möglichen Abweichungen von „wahren“, also dem ungestörten theoretischen Wert müssen bei diesen Messungen (wie bei allen Geschwindigkeitsmessungen in dieser Arbeit) asymmetrisch verteilt sein. Der Grund dafür ist, dass viele Fehlerquellen wie etwa mögliche Oberflächendefekte (Kratzer) nur eine Verringerung, aber keine Erhöhung der Geschwindigkeit

bewirken können. Daher sind neben den Mittelwerten der Messreihen mit den zugehörigen Standardabweichungen auch die jeweils höchsten gemessenen Maximalgeschwindigkeiten im Diagramm eingetragen.

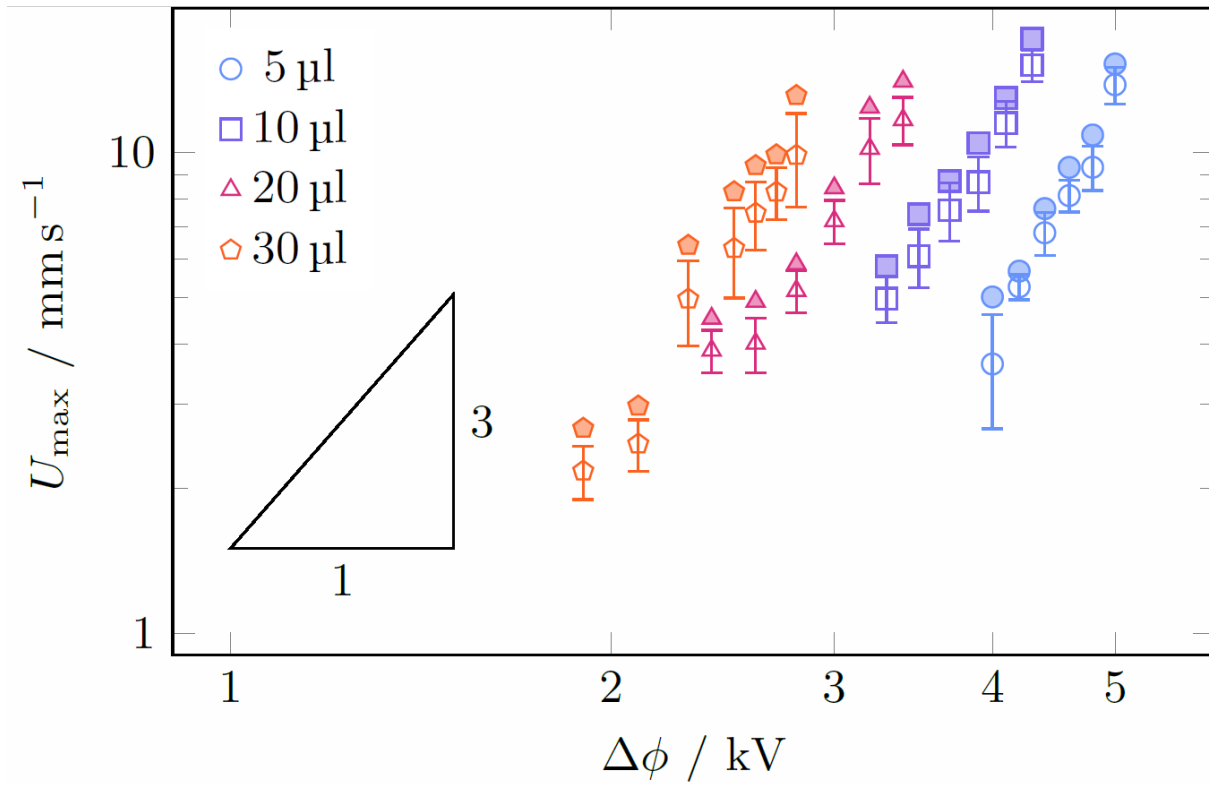


Abbildung 31: In diesem doppellogarithmischen Graphen sind die Spitzengeschwindigkeiten von Wassertropfen verschiedener Volumen in Abhängigkeit von der jeweils angelegten Spannung. Die ungefüllten Symbole stehen für die Mittelwerte von jeweils acht Durchläufen, die Fehlerbalken für die zugehörigen Standardabweichungen. Die ausgefüllten Symbole zeigen den jeweiligen Maximalwert der Messgruppe an. Weitere experimentelle Parameter: $h = 4 \text{ mm}$, $R = 2 \text{ mm}$. Abbildung auch in [75].⁵

Die dielektrische Kraft hängt quadratisch von der angelegten Potentialdifferenz ab (Kapitel 2.3): $F_a \sim U^2$. Nach [74] wird die Geschwindigkeit eines Tropfens auf einer LIS mit einer viskosen Reibungskraft gedämpft, die $F_R \sim u^{\frac{2}{3}}$ entspricht. Zusammengenommen ergibt das eine erwartete kubische Abhängigkeit $u_{\max} \sim U^3$ der Geschwindigkeit von der angelegten Potentialdifferenz. Diese erwartete Abhängigkeit ist als Steigungsdreieck im doppellogarithmischen Diagramm eingetragen, die Messwerte passen gut dazu.

Der Bereich, in dem die angelegte Spannung jeweils variiert wurde, ist auf jeweils etwa ein Kilovolt begrenzt. Die obere Grenze des jeweiligen Bereichs ist dadurch gegeben, dass ein zu

⁵ Reprinted from: Applied Physics Letters *No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations* Sinn, Schür, Hardt 2019, with permission from AIP Publishing.

starkes elektrisches Feld zwischen Tropfenspitze und Elektrode zu einer sich selbst verstärkenden Verformung führen kann: Die Feldstärke ist die maßgebliche Größe für die Maxwell-Spannung an der Tropfengrenzfläche und führt zu einer Streckung des Tropfens entlang des Feldes. Diese Verformung führt zu einer Verringerung des Luftspalts zwischen Elektrode und Tropfen, wodurch die Feldstärke wiederum weiter ansteigt etc. Bei relativ geringen anliegenden Spannungen wird dieser Effekt durch die Grenzflächenspannung (die der Streckung des Tropfens weg von der Kugelform entgegenwirkt) und die Schwerkraft (die den Tropfen nach „unten“ zum Substrat zieht) ausgeglichen. Übersteigt die angelegte Spannung jedoch einen bestimmten Grenzwert, so ist die Steigerung der Anziehungskraft $\frac{\partial F_A}{\partial \Delta h}$ größer als die entgegenwirkenden Kräfte. Ab diesem Punkt verliert die Konfiguration ihr Gleichgewicht und damit auch ihre Stabilität und schließt mit rapide steigender Geschwindigkeit den Luftspalt. Es kommt zur elektrischen Lichtbogenbildung oder zur Bildung einer Fluidbrücke, wie in Kapitel 2.5 näher betrachtet. In beiden Fällen wird der Tropfen wesentlich gestört oder ganz zerstört, ebenso wie die Substratoberfläche ihre Hydrophobizität verlieren kann [76] [77] [78] [79]. Daher ist das obere Limit für verwendete Spannungen jeweils etwa 100V (als Sicherheitsabstand) unter dem kritischen Spannungswert angesetzt. Eine Liste mit den kritischen Konfigurationen ist in Tabelle 2 gegeben, jedoch können veränderte Umgebungsbedingungen (Luftfeuchtigkeit) diese leicht verändern.

Das untere Ende des Messbereichs erklärt sich dadurch, dass hier aufgrund der geringen Geschwindigkeiten bzw. den korrespondierenden geringen Kräften bereits kleine Unregelmäßigkeiten genügen, um den Tropfen ganz aufzuhalten oder sichtbar stark in seiner Bewegung zu behindern. Daher wurden Versuche in diesen niedrigen Bereichen schnell erratisch, weshalb von weiteren Experimenten abgesehen wurde.

Die Limitierung der Tropfengröße auf $30\mu\text{l}$ ist durch praktische Beobachtungen gegeben. Größere Tropfen tendieren dazu, sich wesentlich stärker zu verformen als kleinere. Dies lässt sich damit erklären, dass der kleinere Außenradius bzw. die größere Oberflächenkrümmung kleinerer Tropfen nach der Young-Laplace Gleichung

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$$

zu einem höheren Innendruck dieser Tropfen führt. Dieser führt zu einer „pralleren“ Form, während große Tropfen mit geringer Außenkrümmung sich leichter etwa durch die Schwerkraft oder eben die DEP-Kraft länglich verformen lassen und so leichter als kleine Tropfen die Lücke zur Elektrode schließen können. Dies führt dann zu Kurzschlüssen, Blitzen oder anderen Problemen (siehe Kapitel 2.5).

Tabelle 2: Maximal mögliche Spannungen über Wassertropfen auf LIS, ohne dass es zu einem Lichtbogen oder Elektrodenkontakt durch Taylorcone oder sonstige Verformung kommt. Die Begrenzung der Spannungen auf 6kV ergibt sich aus den verfügbaren Geräten sowie Sicherheitsüberlegungen.

R	h	V_{H2O}	U_{max}
[mm]	[mm]	[μl]	[V]
2	3	5	3225±25
2	3	10	2375±25
2	4	5	5350±50
2	4	10	4530±20
2	4	15	3960±50
2	4	20	3645±35
2	4	25	3325±25
2	4	30	3030±20
2	5	5	>6000
2	5	10	>6000
2	5	15	>6000
2	5	20	5865±85
2	5	25	5480±00
2	5	30	5230±00
2	5	40	4800±10
4	3	5	2710±30
4	3	10	1980±10
4	4	5	4405±05
4	4	10	3760±10
4	4	20	3065±15
4	4	25	2795±05
4	4	30	2580±40
4	5	5	>6000
4	5	10	5545±35
4	5	20	4845±15
4	5	25	4635±05
4	5	30	4435±25
4	5	40	4130±10
4	5	50	3840±10
1	3	5	3865±25
1	3	10	2855±05
1	4	5	>6000
1	4	10	5545±05
1	4	20	4415±45
1	4	30	3725±25
1	5	5	>6000
1	5	10	>6000
1	5	20	>6000
1	5	30	>6000
1	5	40	5990±10
1	5	50	5620±50

2.4.16 Ausschluss von Effekten durch Polarität, Tropfenvorladung, Salzkonzentration

In [80] wird davon berichtet, dass das Pipettieren von wässrigen Tropfen mit handelsüblichen Pipettenspitzen die Tropfen durch den triboelektrischen Effekt aufladen kann. Um auszuschließen, dass die hier beobachteten Bewegungen auf einer elektrostatischen Anziehung zwischen der geladenen Elektrode und den (mit einer Pipette produzierten) Tropfen beruhen oder zumindest wesentlich beeinflusst werden, wurde bei einigen Experimenten die Polarität der Spannungsquelle gewechselt. Die experimentellen Ergebnisse änderten sich dadurch weder qualitativ (Richtungsumkehr) noch quantitativ; die Ergebnisse mit positiver und negativer Polung sind, unter Berücksichtigung der üblichen Streuung, deckungsgleich. Dies kann daher rühren, dass es keine Aufladung wie in [80] gibt, oder dass eine solche über das geerdete Substrat (trotz teil-isolierender Ölschicht) abgebaut wird, oder aber der Effekt (falls es ihn gibt) ist zu klein um neben der nicht-aufladungsabhängigen Dielektrophorese wahrgenommen zu werden. In jedem Fall kann geschlossen werden, dass die Bewegung der Tropfen nicht polaritätsabhängig ist, und eine mögliche elektrostatische Aufladung etwa beim Pipettieren nicht weiter beachtet werden muss.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Bewegung von der Salzkonzentration der Tropfenfluide abhängt. Ein hoher Ionengehalt senkt die elektrische Permittivität von Wasser im elektrostatischen Frequenzbereich [81] [82]. Da die Differenz der relative Permittivität des Tropfens zu der des umgebenden Mediums (Luft) in den Clausis-Mosotti Faktor der theoretischen Herleitung zur DEP linear eingeht, ist ein Einfluss auf die DEP-Kraft zu erwarten. Jedoch ist die Auswirkung von kleinen Salzmengen auf die Permittivität gering [81], wodurch etwa leichte Verunreinigungen des Glycerins oder fehlende Reinheit des MilliQ-Wassers irrelevant sein sollten.

Zur Überprüfung wurden Experimente durchgeführt, in denen die Geschwindigkeiten von Glycerin-Wassertropfen mit der von solchen verglichen wurde, in denen bis zur Löslichkeitsgrenze entweder mit Kaliumchlorid oder mit Natriumcarbonat gelöst worden war. Kaliumchlorid wurde als häufig verwendetes Standardsalz gewählt, während Natriumcarbonat mit einer maximalen Beladung von $98,3 \frac{m_{\text{Salz}}}{m_{\text{Lösungsmittel}}}$ [83] das Salz mit einer der höchsten Löslichkeiten in Glycerin ist. Selbst bei dieser hohen Salzkonzentration konnten keine Unterschiede zwischen den Experimenten festgestellt werden. Somit scheint der Einfluss von gelösten Ionen auch bei im Rahmen des Möglichen hoher Konzentration vernachlässigbar zu sein.

2.4.17 Modellevaluierung mithilfe der DEP-Kraft

Ein Ziel dieser Untersuchung ist es, neben der Bereitstellung einer neuen Methode zum Fluidtransport diese auch möglichst vollständig zu verstehen. Um den in Kapitel 2.3 vorgestellten Erklärungsansatz der Dielektrophorese zu validieren, wurde das Szenario der Bewegung eines Tropfens im elektrischen Feld mit einer Finite-Volumen-Methode simuliert. Es fehlen hier gesicherte Kenntnisse zu den geometrischen Verhältnissen (Schichtdicken, Schichtdicke unter Krafteinwirkung, Form der Schichten, Art und Existenz eines Kontaktwinkels, weitere Randphänomene,...). Um überhaupt ein funktionsfähiges Simulationsmodell aufbauen zu können, sind erhebliche Einschränkungen und Vereinfachungen notwendig. Für eine korrekte Bewegung des Tropfens müssten sehr viele quantitative und sogar qualitative Annahmen gemacht werden, die hier nicht validiert werden können.

Hinzu kommt, dass die aufgrund der Geometrie des Kontaktbereichs (dünner Ölfilm) notwendigen numerischen Gitterstrukturen einen für uns nicht leistbaren rechnerischen Aufwand verlangen.

Daher wurde als Vergleichsgröße die Horizontalkomponente der wirkenden Kraft zwischen Tropfen und Elektrode gewählt, da dieser Wert sich sowohl mit akzeptablen Aufwand simulieren als auch experimentell gewinnen lässt.

2.4.17.1 Grundprinzip

Das Grundprinzip dieser Vergleichsmethode beruht darauf, dass die Wirkung einer Kraft auf ein Objekt unabhängig von der Art der wirkenden Kraft ist [84]. Im hier vorliegenden Fall wird ein Tropfen von einer elektrischen Kraft beschleunigt und von einer geschwindigkeitsabhängigen viskosen Dissipation sowohl unter dem Tropfen als auch in ihm gebremst. Wenn dabei die viskosen Kräfte größer sind als die Trägheitskräfte, so entsteht an jedem Moment der Bewegung ein temporäres quasi-stationäres Kräftegleichgewicht mit einer der elektrischen Kraft zuordenbarer Geschwindigkeit. Als Kriterium, ob die Annahme der vernachlässigbaren Trägheitskraft zulässig ist, wird eine Reynoldszahl

$$Re = \frac{u_d \cdot d_d \cdot \rho_d}{\mu_d}$$

kleiner als „1“ gefordert. Hierbei ist u_d die Geschwindigkeit, d_d der Durchmesser, ρ_d die Dichte und μ_d die dynamische Viskosität des Tropfens.

Wenn nun die (unbekannte) elektrische Kraft durch eine gleichgroße, konstante, bekannte Kraft ersetzt wird, so ändert sich an der bremsenden Reibungskraft zunächst nichts, d.h. die sich einstellende Geschwindigkeit ist dieselbe wie im Fall mit elektrischer Kraft.

Als Ersatzkraft wird die Schwerkraft gewählt, die auf einer schiefen Ebene als Antriebskraft wirkt. Über den eingestellten Winkel der Ebene, die aus demselben Substrat besteht wie die flache Ebene beim Hauptexperiment, kann die Vortriebskraft eingestellt werden, mit der dann für verschiedene Winkel gemessenen Geschwindigkeiten kann eine Kraft-Geschwindigkeits-Kalibrierkurve erstellt werden. Mit dieser können anschließend die gemessenen Geschwindigkeiten des Hauptexperiments in Kräfte übersetzt werden, wodurch die Vergleichbarkeit mit den Simulationen und damit Validierbarkeit erreicht wird.

Das Prinzip der Vergleichsmethode ist in Abbildung 32 dargestellt.

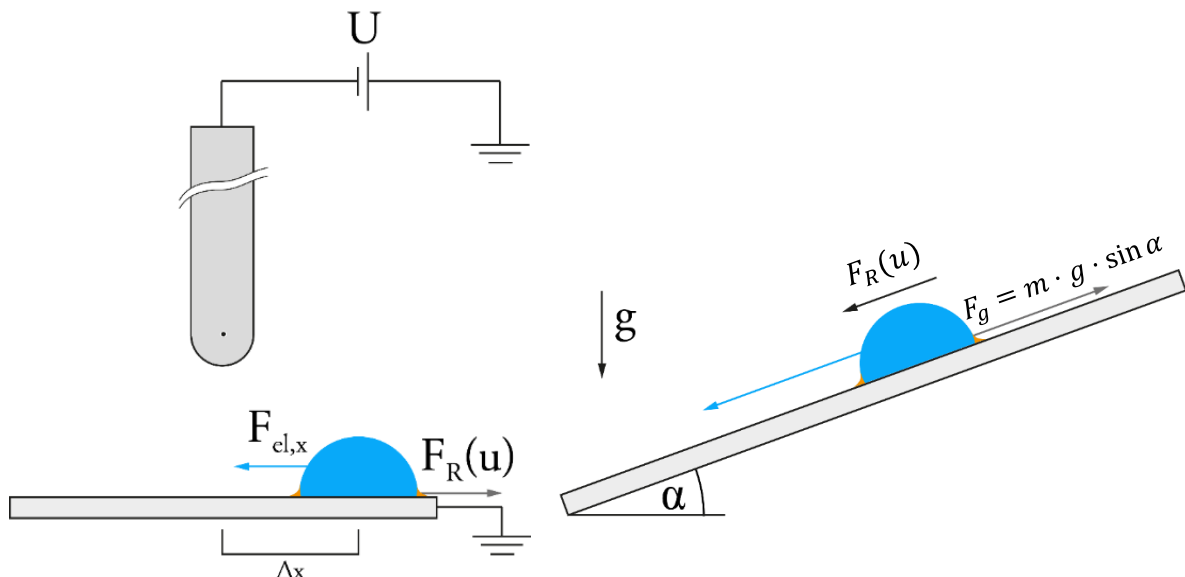


Abbildung 32: Grundschematische Darstellung der Vergleichsmethode: Die Reib- und Dämpfungskraft $F_R(u)$ des Tropfens ist nur von seiner Geschwindigkeit (und von einigen fixen Parametern) abhängig. Ob ihr die Schwerkraft F_g oder eine elektrische Kraft $F_{el,x}$ entgegenwirkt ist unerheblich.

2.4.17.2 Wahl eines alternativen Fluids

Die Reynoldszahl des auf einer LIS bewegten Tropfens wird mit $Re = \frac{u_d \cdot d_d \cdot \rho_d}{\mu_d}$ definiert. Bei einigen der bisher gezeigten Ergebnisse steigt die Reynoldszahl für die jeweilige Spitzengeschwindigkeit auf Werte deutlich über 1, in Extremfällen bis etwa 35 und damit klar in den Bereich in dem die Massenträgheit nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Um die für die Vergleichsmethode geforderte Bedingung der quasi-Stationarität zu erfüllen, wurde das Tropfenfluid verändert. Dabei fiel die Wahl auf Glycerin, eine Mischung von Wasser mit Glycerol. Der dreiwertige Alkohol Glycerol (Propan-1,2,3-triol, Strukturformel in Abbildung

33) ist mit Wasser vollständig mischbar. Er ist ein integraler Bestandteil pflanzlicher und tierischer Fette, ist leicht verfügbar und verlangt keinen besonderen Sicherheitsaufwand im Experiment. Die Viskosität von reinem Glycerol ist wesentlich höher als die von Wasser (bei Raumtemperatur etwa 1400-fach höher), kann aber durch Mischen mit Wasser kontinuierlich abgesenkt werden. Andere relevante Parameter (Dichte, Oberflächenspannung, elektrische

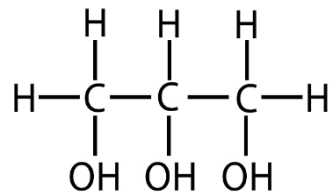


Abbildung 33: Darstellung des Glycerolmoleküls in Valenzstrichschreibweise.

Eigenschaften) bleiben über den gesamten Mischungsbereich Glycerol-Wasser hinreichend konstant. In Tabelle 3 sind die gemessenen Viskositäten und Dichten von Glycerin-Wasser Mischungen angegeben. Zum Vergleich sind Literaturwerte dargestellt.

Tabelle 3: einige relevante Stoffparameter von Wasser, Glycerol und ihrer Mischungen (Glycerin). Reines Glycerol existiert in realen Anwendungen praktisch nicht, da es durch seine Hygroskopie schnell Wasser aus der Luftfeuchtigkeit aufnimmt. Alle Werte gelten bei 20°C.

Größe	Formelzeichen	Gemessener Wert	Literaturwert	Einheit	Quelle
Wasser					
Dichte	ρ_{H_2O}	0,998746	0,99821	kg/l	[85]
Viskosität	μ_{H_2O}		1,0016	cP = 10 ⁻³ Pa · s	[85]
Oberflächenspannung	σ_{H_2O}	72,5		mN/m	
Relative elektrische Permittivität	ϵ_{H_2O}		80,2		[86]
Elektrische Leitfähigkeit	σ_{el,H_2O}		0,04193	μS/cm	[87]
Glyc90					
Dichte	ρ_{Glyc90}	1,238417	1,2412	kg/l	[83]
Viskosität	μ_{Glyc90}	189,1	219	cP	
Oberflächenspannung	σ_{Glyc90}		63,83		
Elektrische Permittivität	ϵ_{Glyc90}		46,98		
Elektrische Leitfähigkeit	$\sigma_{el,Glyc90}$		1,8 · 10 ⁻⁶	S/cm	
Glyc80					
Dichte	ρ_{Glyc80}	1,213845	1,2144	kg/l	[83]
Viskosität	μ_{Glyc80}	51,97	60,1	cP	
Oberflächenspannung	σ_{Glyc80}		65,26		
Elektrische Permittivität	ϵ_{Glyc80}		52,27		
Elektrische Leitfähigkeit	$\sigma_{el,Glyc80}$		4,25	S/cm	

Die Viskosität von Glycerinmischungen hoher Konzentration ändert sich sehr stark in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. So bewirkt beispielsweise eine Änderung von 85 auf 90 %wt bei 20 °C eine Verdoppelung der Viskosität von 109 cP auf 219 cP. Eine Erwärmung von 20 auf 30 °C bei einer Konzentration von 85 %wt führt zu einer Halbierung des Wertes von 109 cP zu 58 cP. Da die genutzten Mischungen aufgrund der hohen Viskosität und des unbekannten tatsächlichen Reinheitsgrades des Glycerols nur schwer exakt zu dosieren sind, wurden mehrere großvolumige Mischungen angesetzt. Die tatsächlichen Viskositäten und Dichten, die etwa in der Simulation verwendet wurden, stammen von den mit diesen Mischungen real gemessenen Werten. Dadurch stimmen die modellierten Substanzen der Simulation gut mit den tatsächlich verwendeten überein, auch wenn die tatsächliche Konzentration nicht genau der gewünschten entspricht.

Durch die erhöhte Viskosität sinkt die Reynoldszahl gleich auf zweifache Weise: einerseits wächst der Nenner, andererseits sinkt durch die größere innere Reibung die im Experiment gemessenen Geschwindigkeit, also der Zähler der Reynoldszahl.

Durch Verwendung von Glycerin trat ein weiterer positiver Nebeneffekt auf: Unter normalen Laborbedingungen verdunstet Wasser relativ schnell. Bei kleinen Tropfen von nur wenigen Mikrolitern kann die resultierende Volumenänderung schon nach wenigen Minuten einen signifikanten Unterschied bei gemessenen Geschwindigkeiten etc. ergeben, insbesondere dadurch, dass der Luftspalt zwischen Elektrode und Tropfen wächst.

Reines Glycerol ist jedoch hygroskopisch [88], d.h. es nimmt die Luftfeuchtigkeit auf (und wird dadurch verdünnt). Bei einer bestimmten Glycerolkonzentration steht die Lösung im Gleichgewicht mit der Laborluft unter Standardbedingungen. Dieser Punkt wurde einfach bestimmt, indem mehrere Mischungen verschiedener Konzentration unter ansonsten gleichen Bedingungen (22 °C, ~50 % relative Luftfeuchte, jeweils in gleichen offenen Schalen) für jeweils eine Stunde auf einer Feinwaage gewogen wurden. Luftströmungen etc. wurden dabei abgeschirmt. Dabei nahmen die Mischungen mit großem Glycerol-Anteil an Gewicht zu (Wasseraufnahme), die Mischungen mit höherem Wasseranteil an Gewicht ab (Verdunstung). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Als Optimum (nahezu keine Massenänderung) zeigte sich die Mischung mit 80-90 % Glycerolanteil. Diese Mischungen wurden in den weiteren Experimenten verwendet, wobei niedrigere Konzentrationen (80 %) aufgrund ihrer deutlich geringeren Viskosität (siehe Tabelle 3) wesentlich besser handhabbar sind und deshalb bevorzugt eingesetzt wurden.

Tabelle 4: Massenänderung bei Glycerin-Gemischen an der Umgebungsluft bei Standard-Laborbedingungen (22°C, ca. 50% r.F.) nach 30 Minuten. Das Startvolumen lag jeweils bei etwa 5ml, die Schalen hatten einen Durchmesser von 35mm. Die Reinheit des verwendeten Glycerols wurde vom Hersteller mit $\geq 98\%$ angegeben, eine etwas stärkere Verwässerung kann aber nach längerer Lagerung und Nutzung im Labor nicht ausgeschlossen werden.

Zusammensetzung		Massenänderung	Massenänderung
Volumen-%			
Glycerol	Wasser	mg	%
0	100	-54	-0,7
50	50	-41,5	-0,5
80	20	-1	≈0
90	10	+2	≈0
100	0	+6,8	+0,07

Da die tatsächlichen Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchte) nicht immer konstant sind, verschiebt sich der verdunstungsneutrale Punkt jeweils entsprechend. Solange er vom ermittelten und damit festgesetzten Punkt aber nicht wesentlich abweicht, wird von einer hinreichend geringen Massen- und Volumenänderung des Tropfens ausgegangen. Bei verschiedenen optischen Aufnahmen von Glycerintropfen über längere Zeiträume wurden keine Größenänderungen festgestellt, anders als bei reinen Wassertropfen.

Es wurden neben Glycerin und Wasser auch Versuche mit weiteren Fluiden durchgeführt. Dabei wurde das dem Glycerol chemisch sehr ähnliche Glykol (bei Glykol fehlt das sekundäre Kohlenstoffatom des Glycerols mit seiner Hydroxygruppe, siehe Abbildung 34) ebenfalls gut

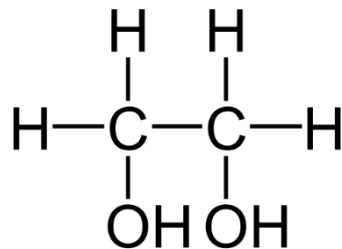


Abbildung 34: Darstellung des Glykollmoleküls in Valenzstrichschreibweise.

von der Elektrode angezogen, jedoch blieb die Silikonölschicht der LIS hier nicht dauerhaft stabil, d.h. nach einigen Minuten ohne ausreichende Bewegung haftete der Tropfen an der festen Oberfläche und „blieb stecken“. Auch konnte beobachtet werden, dass ein von der Elektrode angezogener Tropfen nach Abschalten der Spannung manchmal wieder zu seiner Ursprungsposition zurückkehrte, was ebenfalls für eine dauerhafte Benetzung des Glykols auf der Oberfläche spricht. Bei Alkanen (z.B. n-Decan) funktionierte die LIS ebenfalls nicht so wie nötig, außerdem ist die Oberflächenspannung bei Olefinen in der Regel so gering, dass sich kein Tropfen bildet, sondern mehr ein „flacher Hügel“.

2.4.17.3 Geschwindigkeitsmessung mit Glycerin

Die Messung von Geschwindigkeiten von Glycerintropfen im elektrischen Feld unterscheidet sich nicht von der Messung mit Wassertropfen. Die Geschwindigkeiten sind erwartungsgemäß geringer. Wie erwartet liegen die Reynoldszahlen der Tropfen am Punkt ihrer Höchstgeschwindigkeit wesentlich niedriger als bei der Verwendung von Wasser, der höchste gemessene Wert lag bei 0,1, meist jedoch deutlich niedriger. Die getätigte Annahme der quasi stationären Geschwindigkeiten ist also zutreffend, die Vergleichsmethode zur quantitativen Bestimmung der wirkenden Kräfte folglich zulässig. In Abbildung 29 sind beispielhaft die Geschwindigkeitsverläufe mehrerer Durchläufe mit den gleichen Parametern in Abhängigkeit von der horizontalen Entfernung zwischen Tropfenmittelpunkt und Elektrodenmittelpunkt dargestellt. Die Verläufe entsprechen qualitativ den Ergebnissen mit Wassertropfen, sind aber wie erwartet entsprechend ihrer höheren Viskosität langsamer. Es ist gut erkennbar, dass die verschiedenen experimentellen Durchläufe stets nahezu deckungsgleiche Ergebnisse lieferten. Dabei wurden mehrere verschiedene Positionen auf dem Substrat genutzt. Die verwendeten Tropfen wurden zwei- bis dreimal verwendet und dann erneuert, die erhaltenen Resultate unterscheiden sich jedoch nicht signifikant.

2.4.17.4 Kalibrierkurve

Um aus den ermittelten Geschwindigkeitsdaten mit der zuvor beschriebenen Vergleichsmethode die Verläufe der Horizontalkomponente der elektrischen Anziehungskraft zwischen Elektrode und Tropfen zu ermitteln, wurden mit denselben Substraten wie beim Hauptversuch Untersuchungen zum Abrollverhalten durchgeführt.

Dabei ergab sich für jede Tropfengröße eine andere Kurve. Der jeweils eingestellte Winkel wurde entsprechend

$$F_g = \rho_d \cdot V_d \cdot g \cdot \sin(\alpha)$$

in die wirkende Hangabtriebskraft F_g umgerechnet. Die Punkte in Abbildung 35 stellen jeweils die Mittelwerte sowie die zugehörigen Standardabweichungen aus acht Einzelmessungen dar. Die unterschiedlichen Farben stehen für Messungen an verschiedenen Tagen auf unterschiedlichen, jeweils neu präparierten Substraten.

In [74] wird eine Verknüpfung der Bremskraft eines Tropfens auf einer LIS mit seiner Geschwindigkeit hergeleitet. Dabei gilt

$$F_d \approx 2\pi \cdot \sigma_{lo} \cdot R \cdot Ca^{2/3},$$

wobei σ_{lo} die Grenzflächenspannung zwischen Tropfen und Öl ist, R der Radius des Tropfens und $Ca = \mu_o U_d / \sigma_{lo}$ die Kapillarzahl des Ölspalts unter dem Tropfen, gebildet mit der Viskosität des Öls μ_o und der Geschwindigkeit des Tropfens U_d . Die Gleichung gilt jedoch nur unter der Einschränkung, dass die Viskosität des Tropfens deutlich kleiner sein muss als die des Öls der LIS, bildet die hier gemessenen Werte jedoch bereits in der richtigen Größenordnung ab. In unserem Fall ist es jedoch gerade umgekehrt; die Viskosität der Tropfen ist mit 55cP etwa zehnmal so groß wie die des Schmierfilms (5cSt)⁶. In [89] wird auf SLIPs, also nicht-glatten LISs, ebenfalls der Zusammenhang zwischen Kraft und Geschwindigkeit von Tropfen untersucht. Hier wird als Viskositätsverhältnis $\nu_d = 5 \cdot \nu_o$ vorgegeben, was unseren Parametern ($\nu_d \approx 11 \cdot \nu_o$) sehr nahe kommt. Als Zusammenhang zwischen Kraft und Geschwindigkeit wird ebenfalls $F \sim u^{2/3}$ angegeben, jedoch nur in einem niedrigeren Geschwindigkeitsbereich als bei unseren Experimenten. Trotzdem beschreibt dieser Potenzansatz auch unsere Daten sehr gut. In Abbildung 35 ist neben den gemessenen Daten auch eine Kurve zur Gleichung $u = c \cdot F_g^{3/2}$ eingetragen. Augenscheinlich bildet diese Gleichung die gemessenen Daten sehr gut ab.

Auch in diesen Experimenten wurde vor den eigentlichen Messungen die Methode des Oleoplaning angewendet. In den Daten in Abbildung 35 zeigt sich zusätzlich zu den Kalibrationsdaten sehr gut, dass diese Methode ein sehr gutes und robustes Werkzeug zur reproduzierbaren Herstellung von LIS-Schichten ist.

⁶ Poise (P) ist die Einheit der dynamischen Viskosität (η, μ), Stokes (S) die der kinematischen Viskosität (ν). Während Poise die im Labor experimentell gut zugängliche Größe ist, wird Stokes von vielen Herstellern von Silikonölen üblicherweise zur Charakterisierung verwendet. Die beiden Größen stehen über die Dichte ρ im Zusammenhang $\mu = \rho \cdot \nu$. Da $1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ und $1 \text{ S} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, entspricht bei einem Fluid durchschnittlicher Dichte wie Wasser ($\rho_{H_2O} \approx 1000 \text{ kg/m}^3$) ein Poise etwa einem Stokes ($1 \text{ S} \cdot \rho_{H_2O} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 = 10^{-1} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} = 1 \text{ P}$). Stokes wie Poise sind Einheiten des CGS-Einheitensystems und sollten eigentlich durch die SI-Einheit m^2/s bzw. $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ersetzt werden, jedoch ist ihre Verwendung bei Zulieferern oder auch bei Laborgeräten weiterhin verbreitet und wird hier aus Gründen der Praktikabilität beibehalten.

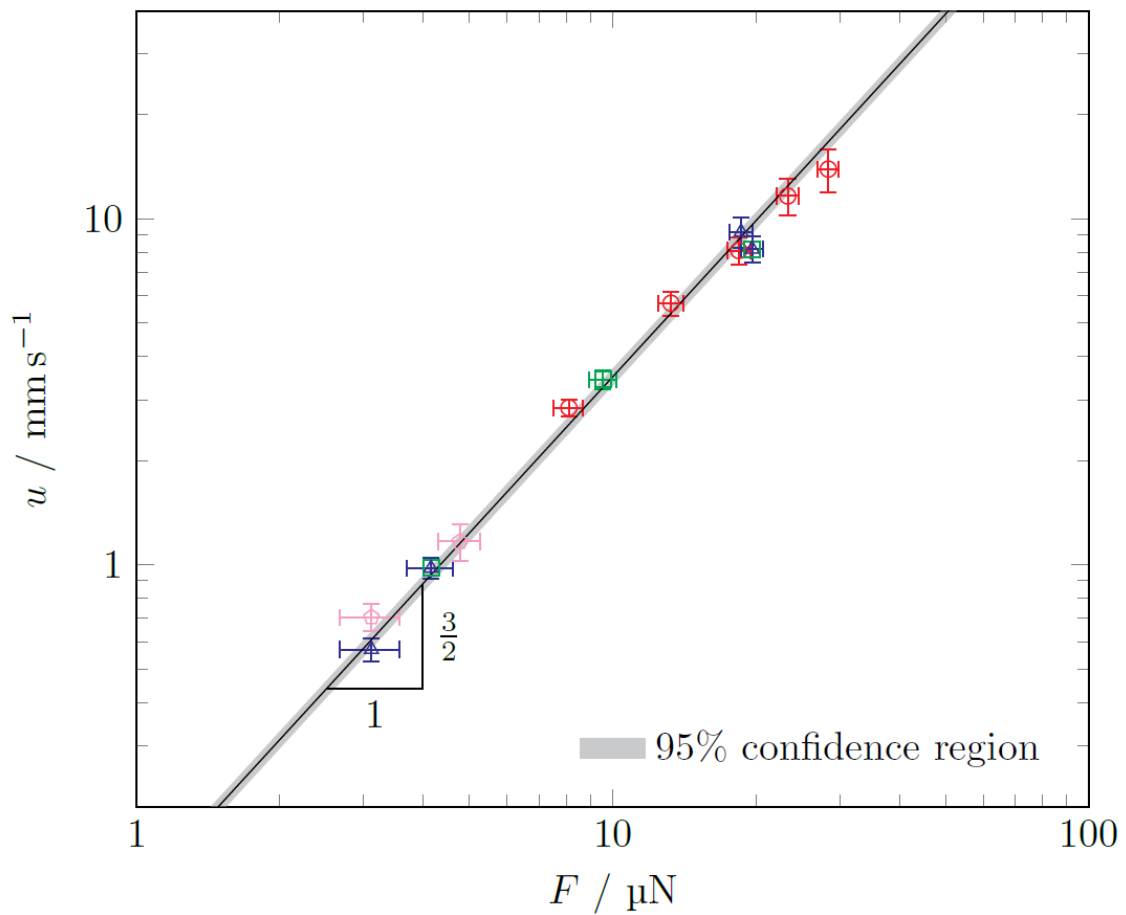


Abbildung 35: Doppellogarithmische Darstellung der Kalibrierkurve für Tropfen mit einem Volumen von $10\mu\text{l}$ und einer Viskosität von 55cP . Die verschiedenfarbigen Symbole repräsentieren Messungen an verschiedenen Tagen mit jeweils neuen, frisch präparierten Substraten. Abbildung auch in [75].⁷

⁷ Reprinted from: Applied Physics Letters *No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations* Sinn, Schür, Hardt 2019, with permission from AIP Publishing.

2.4.17.5 Ergebnisse: Kraft

Mit der beschriebenen Kalibrierung können die Geschwindigkeitsdaten nun umgerechnet werden in Kraft-Abstands-Kurven. In Abbildung 36 ist eine solche dargestellt. Wie zu erwarten war, hat sich die geringe Streuung der Ergebnisse nicht verändert. Fast alle einzeln gemessenen Kurven liegen innerhalb einer 1-Sigma-Umgebung um die Mittelwertkurve.

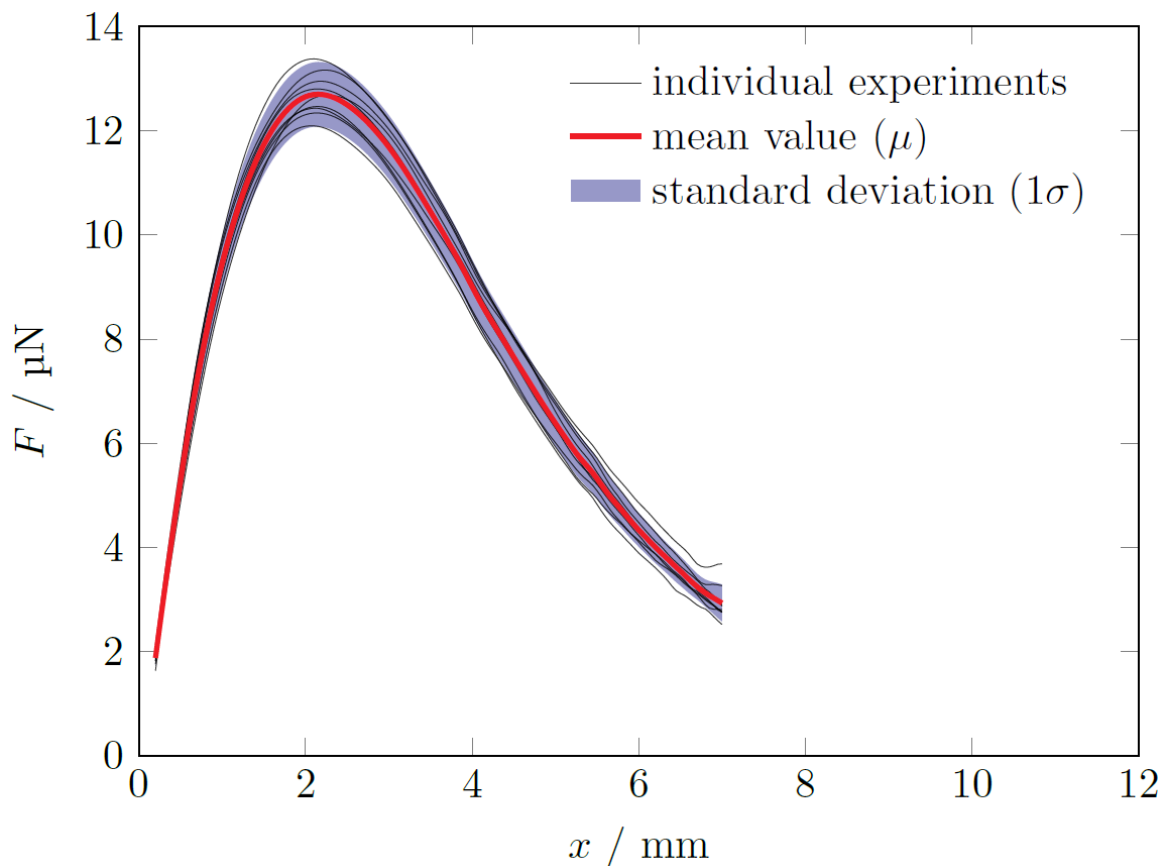


Abbildung 36: Darstellung der Horizontalkomponente der elektrischen Anziehungskraft zwischen Tropfen und Elektrode als Funktion des projizierten Abstandes. Die schwarzen Linien repräsentieren individuelle experimentelle Messungen, die rote Kurve ist der Mittelwert aus diesen Kurven, der dunkel hinterlegte Bereich zeigt die Breite der Standardabweichung der Mittelwertkurve. Experimentelle Parameter: $h = 4\text{mm}$; $R = 2\text{mm}$; $U = 4,2\text{kV}$; $V_d = 10\mu\text{l}$; $\mu_d = 55\text{cP}$.

Die experimentell gewonnene Kurve in Abbildung 36 ähnelt derjenigen in Abbildung 7, die aus rein theoretischen Überlegungen erstellt wurde.

2.5 Beschreibung der Versagensmodi: Brücken und Blitze

Im Verlauf der Durchführung der Experimente kam es wiederholt zu verschiedenen Arten von Fehlern durch elektrische Überschläge oder Tropfenverformungen durch zu hohe Spannungen. Die beiden Hauptfehlermodi waren Blitze und Verformungen, durch die der Tropfen eine Flüssigkeitsbrücke zwischen Elektrode und Substrat bildete. Interessant dabei ist, dass diese beiden Phänomene zwar bei Wassertropfen bei praktisch identischen Bedingungen auftreten,

es sich jedoch um zwei getrennte Vorgänge handelt. Mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen war es möglich zu beobachten, dass die Flüssigverbindung sich wenige Millisekunden vor dem Blitz bildete. Das Zünden des Blitzes zeitgleich von den beiden Metallelektroden (obere Elektrode und Substratoberfläche) ist in Abbildung 37 gut zu erkennen. Bei Verwendung von Glycerintropfen traten in der Regel keine Blitze mehr auf, da hier die Bildung einer Flüssigkeitsbrücke deutlich vor dem Lichtbogen entstanden. Meist handelte es sich bei den Flüssigkeitsbrücken um große, langlebige Verbindungen mit

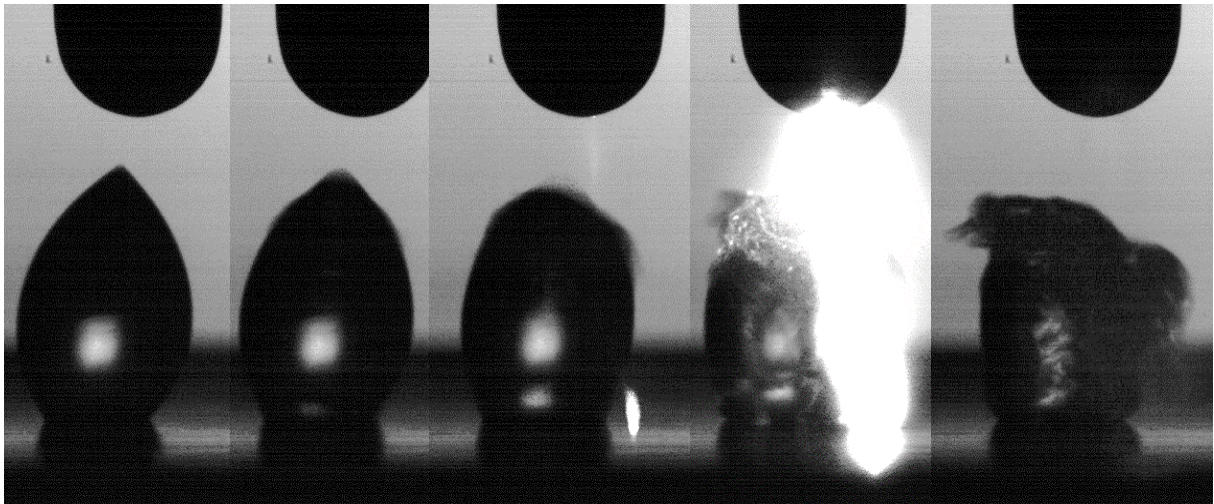


Abbildung 37: Bilderserie eines Wassertropfens bei Zünden eines Überschlagblitzes. Es ist erkennbar, dass zuerst eine Interaktion von Tropfen und Elektrode stattfindet, diese sich dann wieder zurückbildet und erst danach der Blitz gleichzeitig von der oberen Elektrode und von der Erdungselektrode neben dem Tropfen aus zündet. Die Aufnahmegeschwindigkeit lag bei 5000 Bildern pro Sekunde, d.h. der zeitliche Abstand zwischen den hier gezeigten unmittelbar aufeinanderfolgenden Bildern entspricht jeweils 0,2ms. Der Abstand zwischen Elektrode und Substrat beträgt 4 mm, die anliegende Spannung beträgt 5 kV, das Tropfenvolumen beträgt 10 μl .

vollständig beobachtbarer Benetzung der Flüssigkeits auf der Elektrode (inklusive instantaner Einstellung und Beibehaltung eines Kontaktwinkels) (Abbildung 38). Es gab jedoch auch Fälle, in denen nur ein dünner Flüssigkeitsfaden von der Tropfenoberfläche zur Elektrode schoss. Dieser als Taylorcone [63] bezeichnete Vorgang stellt eine Instabilität der Oberfläche dar und ist hochdynamisch. So konnten aus Aufnahmen Geschwindigkeiten dieser „Fäden“ von über 10 m/s abgeschätzt werden, mit denen der wenige Millimeter große Luftspalt überwunden wurde. Diese meist nur sehr kurzlebigen Verbindungen sorgten offenbar für einen Ladungstransfer und damit eine kurzzeitige Aufladung des Tropfens. Es konnte beobachtet werden, dass ein Tropfen sich mit nahezu konstanter Frequenz mehrere Male der Elektrode annäherte, dann wieder zusammensank und sogar die „übliche“ halbkugelähnliche Tropfenform annahm, um sich kurz darauf wieder zur Elektrode zu strecken. In Abbildung 39 ist der beschriebene Tropfen unmittelbar (1,2 ms) nach dem vermuteten Kontakt bzw. dem Punkt der größten Annäherung abgebildet. Die Frequenz dieser Schwingung betrug 5,5 Hz, der zeitliche Abstand der vermuteten Entladungen 0,18 s.

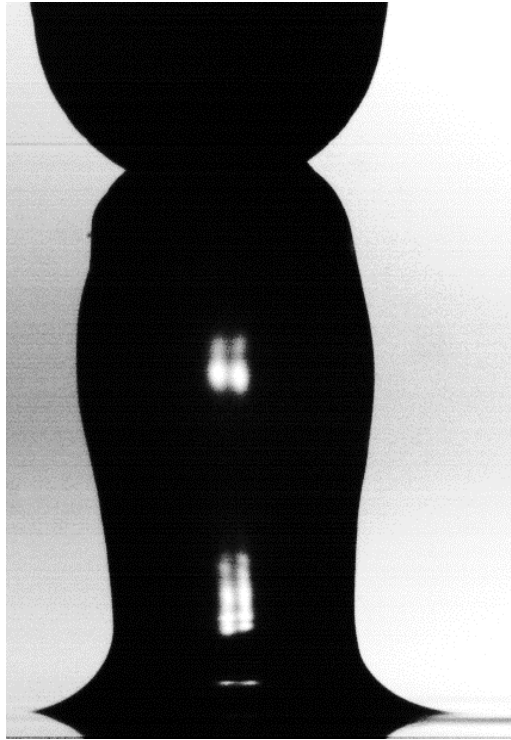


Abbildung 38: Weitgehend stationärer Zustand eines Tropfens (90% Glycerin, 5 μ l) nach Bildung einer vollständigen Brücke zwischen den Elektroden. Trotz weitgehender Beibehaltung der Gesamtform, gab es ständige, hochdynamische Wellen und Ausbuchtungen, die sich auf der Grenzfläche auf und ab bewegten, hier etwa zu sehen an der Ausbuchtung links oben, knapp unterhalb des Kontakts zur oberen Elektrode.

In Abbildung 40 ist eine immerhin über mehrere Bilder ca. 3ms beständige, sehr beeindruckende Form abgebildet, die erahnen lässt, dass sich im Bereich, der zeitlich und räumlich nah an einem Kontakt zwischen Tropfen und Elektrode liegt, viele faszinierende Phänomene mit sehr großer Dynamik abspielen.

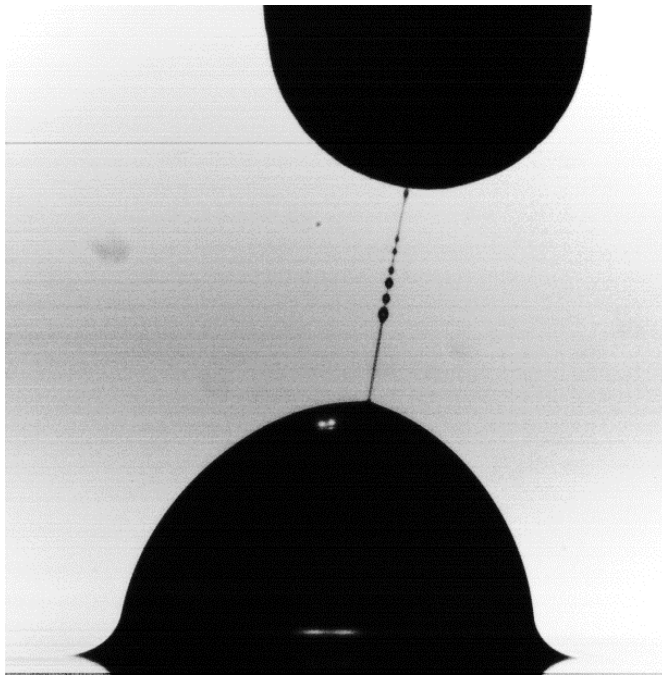


Abbildung 40: Sehr seltsame Tropfenverformung, stabil für etwa 3ms. Der Tropfen bestand hier nicht aus Wasser, sondern zu 90% aus Glycerin, wodurch es nicht zu einem (zerstörerischen) Blitz kam. $U=4\text{kV}$, $h=3\text{mm}$, $V=5\mu\text{l}$

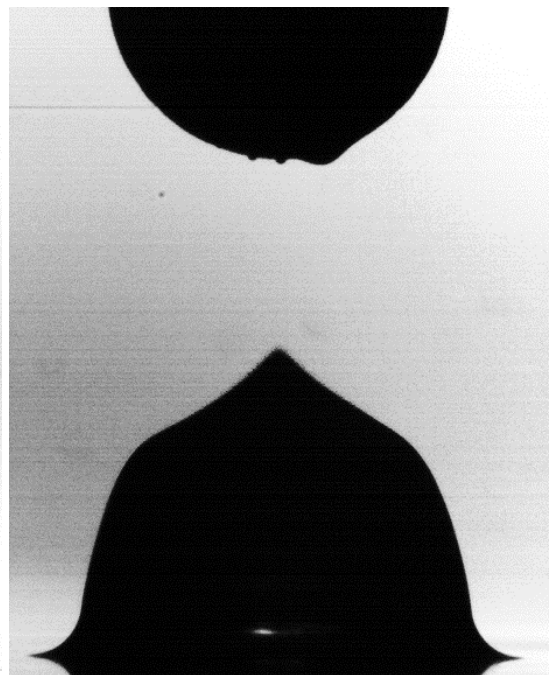


Abbildung 39: Ein $5\mu\text{l}$ Glycerintropfen (90%) etwa 1,2ms nach dem Punkt der größten Annäherung an die Elektrode. $U=4,17\text{kV}$, $h=3\text{mm}$

Durch die beschriebene große Annäherung kam es vermutlich auch ohne das Auftreten von Blitzen zu Corona-Entladungen. Dies wurde dadurch deutlich, dass im Bereich des Ereignisses die Benetzungseigenschaften des Substrats verändert wurden. Wässrige Tropfen hafteten nun vollständig an der Oberfläche und konnten auch durch größere externe Kräfte (Luftströmung, auf-den-Kopf-Stellen des Substrats) nicht mehr bewegt werden. Dies deckt sich mit Beschreibungen in [76].

Die bisher beschriebenen Phänomene spielten sich auf den leitfähigen, geerdeten LIS-Substraten ab. Diese sorgten dafür, dass eventuelle Aufladungen der Tropfen schnell wieder an die Erdung abgegeben konnten. Bei den in Kapitel 2.4 beschriebenen superhydrophoben Oberflächen aus PDMS ist dies nicht der Fall. Hier kam es zu dem klar beobachtbaren Phänomen, dass sich ein Tropfen der Elektrode erst näherte (mit derselben Geschwindigkeits-Abstands-Charakteristik wie auf LIS), um sich dann nach einer kurzen, aufgrund der hohen Geschwindigkeit nur schattenhaft erkennbaren Berührung mit sehr hoher Geschwindigkeit und unter extremen Verformungen des Tropfens (Abbildung 21) zu entfernen. Die Bewegung von der Elektrode weg fand mit bis zu 200mm/s statt. Es wird davon ausgegangen, dass es sich nach der elektrischen Aufladung des Tropfens durch die Elektrode um eine einfache elektrostatische Abstoßung handelt. Die dabei wirkenden Kräfte können um ein Vielfaches größer sein als die der Dielektrophorese.

Da die geschilderten Phänomene nicht Ziel der Untersuchung waren, sondern die Mobilität vielmehr störten, wurden sie nicht weiter untersucht. Es wurden die in Tabelle 2 (Seite 66) aufgeführten Parametergrenzen gefunden, unter denen die beschriebenen Störungen nicht mehr auftraten.

2.6 Simulation

Zur Validierung der Daten wurde von Maximilian Schür eine FVM-Simulation mit der Software COMSOL [90] durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, die experimentellen Daten mit der Theorie quantitativ zu vergleichen, um so die theoretischen Ansätze zur Erklärung der Experimente zu validieren.

2.6.1 Überblick: Modell & Funktionsweise

Zunächst muss in der Simulation die Geometrie des Experiments abgebildet werden. Dabei wurde die Elektrode als sehr langer Stab mit Halbkugelende dargestellt. Im ersten Iterationsschritt wurde das Substrat als feste Oberfläche mit Haftbedingung eingestellt. Das elektrische Potential der Elektrode wurde auf die gewählte Spannung, die Oberfläche auf null Volt gesetzt. Der Tropfen wurde als starre Halbkugel platziert. Die Tropfen wurden als nicht leitende Dielektrika mit der elektrischen Permittivität entsprechend [83] modelliert. Durch Platzierung der Halbkugel in verschiedenen Abständen von der Elektrode konnte schließlich ein Graph wie in Abbildung 41 gewonnen werden. Um auch quantitativ eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, wurde die Simulation schrittweise angepasst:

Zunächst musste in der Simulation die Geometrie des Experiments abgebildet werden. Die offensichtlichen festen Elemente (Substrat als feste Fläche, Elektrode als Zylinder mit

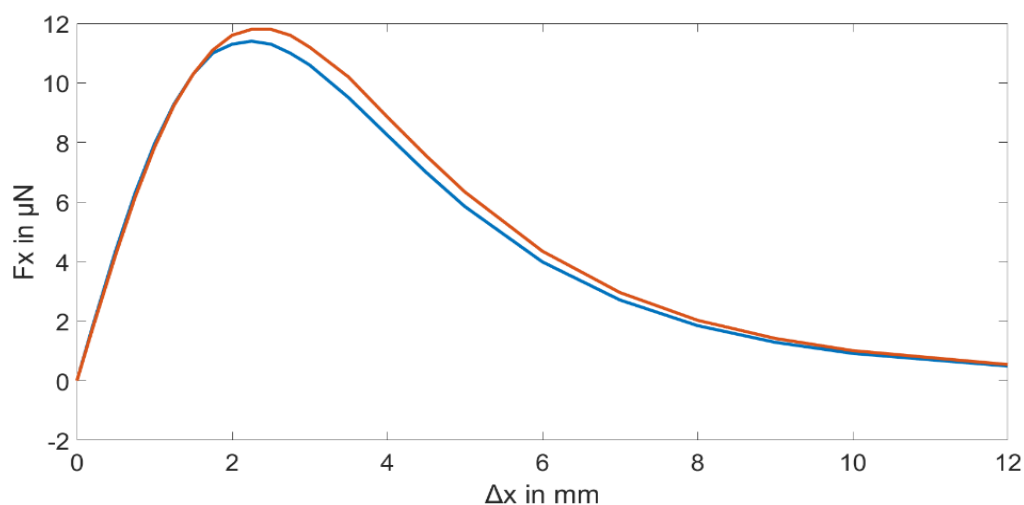


Abbildung 41: Vergleich der Simulationsergebnisse mit starrem, halbkugelförmigem Tropfen (blau) und mit flexiblen Tropfen (rot).

Halbkugelende) wurden als unbewegliche Festkörper dargestellt; ihre Oberflächen wurden als Äquipotentialflächen mit der Elektrodenspannung bzw. der Erdung entsprechend einem Potential von 0 V beaufschlagt. Die Ölschicht unter dem Tropfen und auch auf der sonstigen Substratfläche war mit wenigen Mikrometern um Größenordnungen kleiner als der Tropfen (im Millimeterbereich). Eine eventuelle Cloaking-Schicht um den Tropfen wird als noch einmal wesentlich dünner angenommen. Bei [73] wurden Werte von Silikonöl auf Wasser- und Glycerintropfen gemessen, die Cloaking-Schichtdicken variieren je nach Bedingungen zwischen 200nm (bewegter Wassertropfen) und 40nm (Gleichgewichtsschichtdicke auf statischem Glycerintropfen). Um diese Regionen in einer Simulation räumlich zu erfassen, abzubilden und aufzulösen wäre somit ein enormer Aufwand an Rechenleistung nötig. Aufgrund der unterschiedlichen Dimensionen der Ölschichten verglichen mit dem Luftspalt von einigen Millimetern, kann der Einfluss dieser Bereiche auf das elektrische Feld und damit auf die erwartete Dielektrophorese vernachlässigt werden.

Da die Tropfenflüssigkeit mit (je nach Fluid) 48-80 eine wesentlich höhere elektrische Permittivität als die umgebende Luft ($\epsilon_r = 1$) besitzt, fällt in diesem Bereich (wie auf zuvor in der Ölschicht) wesentlich weniger Spannung ab als in dem Luftspalt. Daher kann auch die Oberfläche des Tropfens als an die Substratoberfläche angeschlossene Äquipotentialfläche angenommen werden. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass die verschiedenen Tropfenflüssigkeiten allesamt elektrisch leitfähig sind. Die Leitfähigkeiten sind zwar nur gering (etwa bei Reinstwasser), da aber bei dem elektrostatischen Experiment keine großen Ströme fließen (nur zu Beginn fließt möglicherweise eine kleine Ladungsmenge zur Aufladung des „Tropfenkondensators“), ist diese geringe Leitfähigkeit ausreichend um den Tropfen als Leiter anzusehen. Die Hypothese des nur sehr schwachen Leiters wird unterstützt durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen, bei denen ein Zünden des Lichtbogens an der oberen Elektrode und am Substrat unmittelbar neben dem Tropfen beobachtet werden kann (Abbildung 37). Zudem wurden testweise einige Simulationen ohne die Einbeziehung der Tropfenoberfläche in die Äquipotentialfläche des Substrats durchgeführt. Die errechneten elektrischen Felder dieser Simulationen unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander.

Das elektrische Potential ϕ wird von der Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0}$$

beschrieben, wobei ρ_e für die Ladungsdichte steht. Im Vakuum und unter normalen Bedingungen auch im Luftspalt gibt es keine Ladungsträger, daher reduziert sich die Gleichung zur Laplace-Gleichung $\nabla^2 \phi = 0$. Während an den Elektrodenoberflächen konstante Potentiale vorgegeben werden, wird angenommen, dass das elektrische Feld im Unendlichen

verschwindet, da es sich im Wesentlichen zwischen der Elektrode und der Substratelektrode (bzw. dem Tropfen) aufbaut. Daher gilt im Unendlichen bzw. am Rand des Simulationsgebietes, an dem keine Elektroden sind, die Randbedingung $\nabla\phi \cdot \vec{e}_n = 0$, wobei \vec{e}_n ein Einheitsvektor ist, der auf dem Rand des Simulationsgebietes senkrecht steht.

In den ausgewerteten Experimenten erschien die Größe der Wetting Ridge um den Tropfen am Kontakt zum Ölfilm der LIS immer sehr klein gegenüber der Tropfengröße. Daher wurde in der mechanischen Modellierung zur Simulation die Wetting Ridge wie schon zuvor alle anderen Silikonölelemente vernachlässigt. Stattdessen wurde eine Dreiphasenkontaktlinie angenommen, wo dem Modell der beobachtete makroskopische Kontaktwinkel $\theta = 100^\circ$ fest vorgegeben wurde.

Für die Verformung des Tropfens ist seine Oberflächenspannung essentiell. Aufgrund der Oberflächenspannungen von Silikonöl (19mN/m), dem Glyceringemisch (65,3mN/m bei $c_{\text{Glycerin}}=80\%$, 55cP) und der Grenzflächenspannung Silikonöl-Glycerin (30mN/m) erhält man einen positiven Spreitparameter $S = \sigma_d - (\sigma_{d,o} + \sigma_o) = 16,3\text{mN/m} > 0$. Dieses Ungleichgewicht der Grenz- und Oberflächenspannungen führt dazu, dass eine dünne Silikonölschicht den gesamten Tropfen umhüllt („Cloaking“) [91]. Nach [92] kann dabei jedoch für den makroskopischen Tropfen eine kombinierte Oberflächenspannung des umhüllten Tropfens angegeben werden mit $\sigma_{d,\text{makro}} \approx \sigma_{d,o} + \sigma_o$. Alle im Text genannten Ober- und Grenzflächenspannungen wurden mit einem K100 Tensiometer von Krüss mit einem Platinring gemessen.

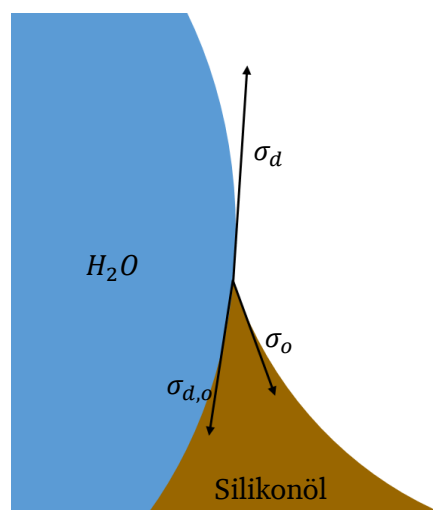


Abbildung 42: Schema der Grenzflächenspannungen an der Wetting Ridge (braun dargestellt) am Tropfen (blau). Beim Extremfall eines sehr dünnen Ölfilms am Tropfenrand fallen die Oberflächenspannung des Silikonöls σ_o und die Grenzflächenspannung Öl-Wasser $\sigma_{d,o}$ zusammen. Ist die Oberflächenspannung des Tropfens σ_d dann immer noch größer, also $\sigma_d > \sigma_{d,o} + \sigma_o$, dann wird der Tropfen vollständig von einer (dünnen) Ölschicht überzogen.

Die Strömung im Tropfen wurde als schleichende Strömung behandelt (Stokes flow), das bedeutet, dass dort die viskosen Reibungskräfte über die Trägheitskräfte dominieren. Ausgedrückt wird dies durch eine Reynoldszahl kleiner als eins. Aufgrund der hohen Viskosität im Tropfen bei relativ geringer Geschwindigkeit und Abmessung sollte diese Bedingung erfüllt sein. Die relevanten Gleichungen, die im Strömungsfeld verwendet wurden, lauten

$$\rho_d \partial_t \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \mu_d \vec{\nabla}^2 \vec{u} - \rho_d g \vec{e}_z$$

und

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0,$$

wobei die erstere die instationäre Stokes-Gleichung, also die um die konvektiven Terme verkürzte Navier-Stokes-Gleichung ist, während letztere noch die zusätzlich nötige Kontinuitätsbedingung für die Geschwindigkeiten darstellt.

Als mechanische Koppelung des Tropfens an den Boden wird eine einfache Scherströmung im Silikonölfilm angenommen, die jedoch nicht aufgelöst wird. Dies ist nach [74] in Anbetracht der Dünnheit des Films relativ zur Größe des Tropfens zulässig. Die mechanischen Spannungen, die sich aus der Bewegung ergeben, werden durch (kleine) Änderungen des Kontaktwinkels an der Dreiphasenkontaktlinie ausgeglichen:

$$\beta(u - u_s) \cdot \vec{e}_{\tau_i} + (\vec{\tau} \cdot \vec{e}_n) \cdot \vec{e}_{\tau_i} = -\sigma_{d,makro}(\cos(\theta) - \cos(\theta_s))\vec{e}_t \cdot \vec{e}_{\tau_i}.$$

Hierbei steht $\vec{\tau} = \mu_d(\nabla u + (\nabla u)^T)$ für den viskosen Spannungstensor. Die Einheitsvektoren $\vec{e}_n, \vec{e}_\tau, \vec{e}_t$ sind wie in Abbildung 43 angegeben orientiert. $\beta = \mu_{oil}/h_{oil}$ steht für den Slipkoeffizienten des Tropfens. Durch die Annahme, dass es eine Sliplänge statt einer Wandhaftbedingung gibt, kann der Schmiereffekt des Silikonölfilms abgebildet werden als das Verhältnis aus Ölviskosität und der Filmdicke. Testweise Simulationen zeigten, dass die Tropfenverformung und die elektrische Antriebskraft des Tropfens nicht wesentlich von der Filmdicke abhängen, solange diese sich im (realistischen) Bereich einiger Mikrometer bewegte.

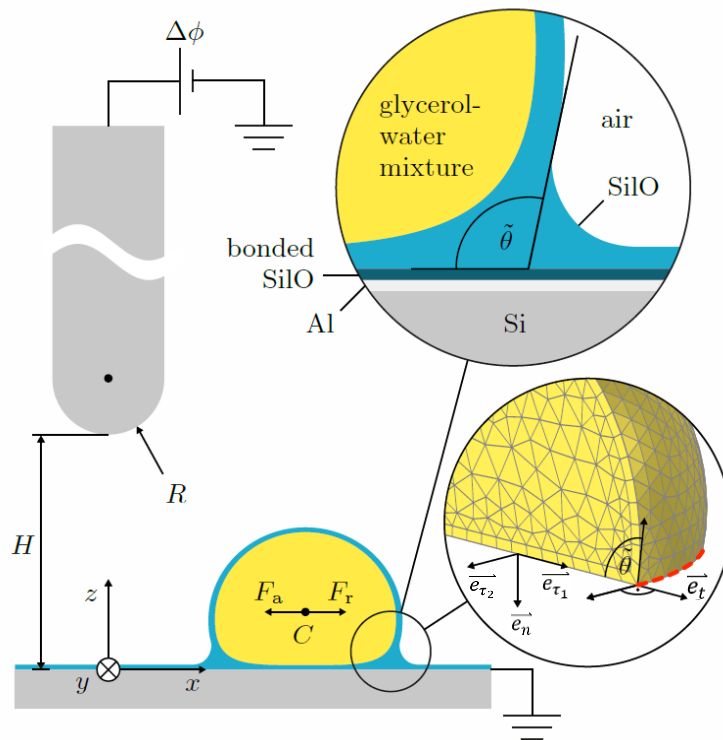


Abbildung 43: Schema der in die Simulation übernommenen Größen des experimentellen Aufbaus. Abbildung auch in [75].⁸

Die Kopplung der dielektrophoretischen Kraft aus der Simulation des elektrischen Feldes bzw. des elektrischen Potentials in die fluidmechanische Berechnung wurde mit der Gleichung

$$[(p - p_\infty)I - \vec{\tau}] \cdot \vec{e}_n + \frac{1}{2} \epsilon_0 (E \cdot E) \vec{e}_n = \sigma (\nabla \cdot \vec{e}_n) \vec{e}_n$$

vorgenommen. Dabei beschreibt der letzte Term der linken Seite den elektrostatischen Druck, der senkrecht auf den Oberflächenelementen des Tropfens lastet und zur Verformung führt. Um auch eventuelle Einflüsse der inneren Fluidbewegung auf die Tropfenform mit aufzunehmen, wurde der Boden unter dem Tropfen immer entgegen der Bewegung des Tropfens bewegt, sodass die Position des Tropfenschwerpunktes immer an der zuvor festgelegten Stelle verblieb. Mit dieser Methode konnte der Tropfen seine rollende Bewegung, die zur inneren Strömung führt, ausführen, verblieb aber gleichzeitig in dem ursprünglich vorgegebenen Bereich des elektrischen Feldes, sodass eine Lösung der Tropfenform und der letztlich wirkenden elektrostatischen Kräfte über mehrere Iterationsschritte möglich war.

⁸ Reprinted from: Applied Physics Letters *No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations* Sinn, Schür, Hardt 2019, with permission from AIP Publishing.

Die Geschwindigkeiten des Tropfens relativ zum Substrat, die mit dieser Methode erzielt wurden, sind jedoch physikalisch nicht korrekt und spiegeln nicht die experimentell gemessenen Werte wider. Dies liegt vermutlich primär an der Darstellung des Ölfilms unter dem Tropfen, dessen Details in Abmessungen und Wirkungsweise zwar nicht für die elektrostatische Kraft auf den Tropfen, aber sehr wohl für die Abbremsung der durch die elektrische Kraft erzeugten Bewegung und damit für die Endgeschwindigkeit relevant sind.

Durch das Halten des Tropfens auf einer konstanten Position trotz relativer Bewegung zur Substratoberfläche konnte die Bildung des Gitters aus Simulationsezellen stark vereinfacht werden. Wegen der Verformung des Tropfens musste das Gitter zur Berechnung des elektrischen Potentials nach jedem Verformungs-Simulationsschritt neu generiert werden. Da die Deformation sich insgesamt jedoch nur auf einen relativ kleinen Bereich beschränkt, konnte der rechenintensive Schritt des Re-Meshings auf die Region im unmittelbaren Umfeld des Tropfens beschränkt werden. Im weiter entfernten Umfeld blieb das Gitter bestehen, siehe auch Abbildung 44.

Nähere Details zur Simulation, wie etwa Gittertypen, finden sich in [75].

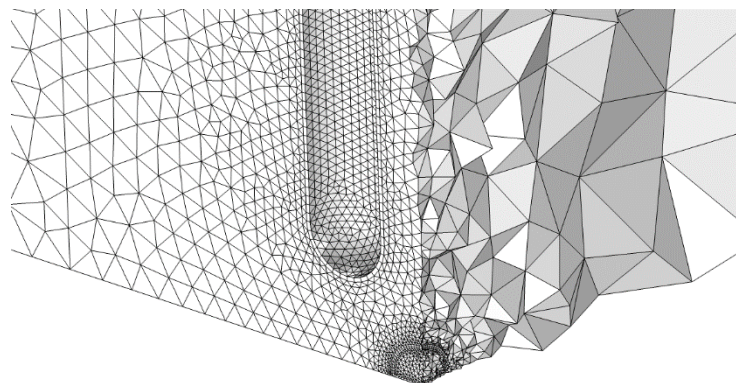


Abbildung 44: Beispielhaftes Gitter der Simulationsezellen mit stark unterschiedlichen Größen in den verschiedenen Bereichen.

2.6.2 Ergebnisse

Die durchgeführten Berechnungen hatten vor Allem zwei wesentliche Ergebnisse, nämlich die Kraft zwischen Elektrode und Tropfen sowie die Verformung des Tropfens aufgrund der elektrostatischen, hydrostatischen und hydrodynamischen Kräfte. Die erzeugte Bewegungsgeschwindigkeit des jeweiligen Tropfens war hingegen kein aussagekräftiges Ergebnis, da diese, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, mangels genauer Informationen über den Silikonölfilm unter dem Tropfen, nicht physikalisch korrekt „erzeugt“ werden kann.

Zur Ermittlung der wirkenden elektrostatischen Kraft wurde die Maxwell-Spannung, also der elektrostatisch auf die Oberfläche erzeugte mechanische Druck, über alle Oberflächenelemente aufsummiert. Dabei wurde jeweils nur die Komponente betrachtet, die horizontal in Richtung der Elektrode wirkt. Diese Auswahl rührt daher, dass so ein Vergleich mit den experimentell gemessenen Kräften möglich wird, da nur die Horizontalkomponente, nicht aber die gesamte Anziehungskraft zwischen Tropfen und Elektrode experimentell bestimmt werden konnte. In Abbildung 48 (Seite 88) ist der typische Verlauf der errechneten Anziehungskraft dargestellt. Der Abstand zur Elektrode ist dabei ein Simulationsparameter, d.h. dass für jeden x-Wert eine eigene Berechnung mit einem jeweils im entsprechenden Abstand positionierten Tropfen durchgeführt wurde.

In Abbildung 45 ist das Ergebnis einer einzelnen Simulation mit den errechneten, sonst unsichtbaren elektrischen Feldern und mechanischen Spannungen dargestellt.

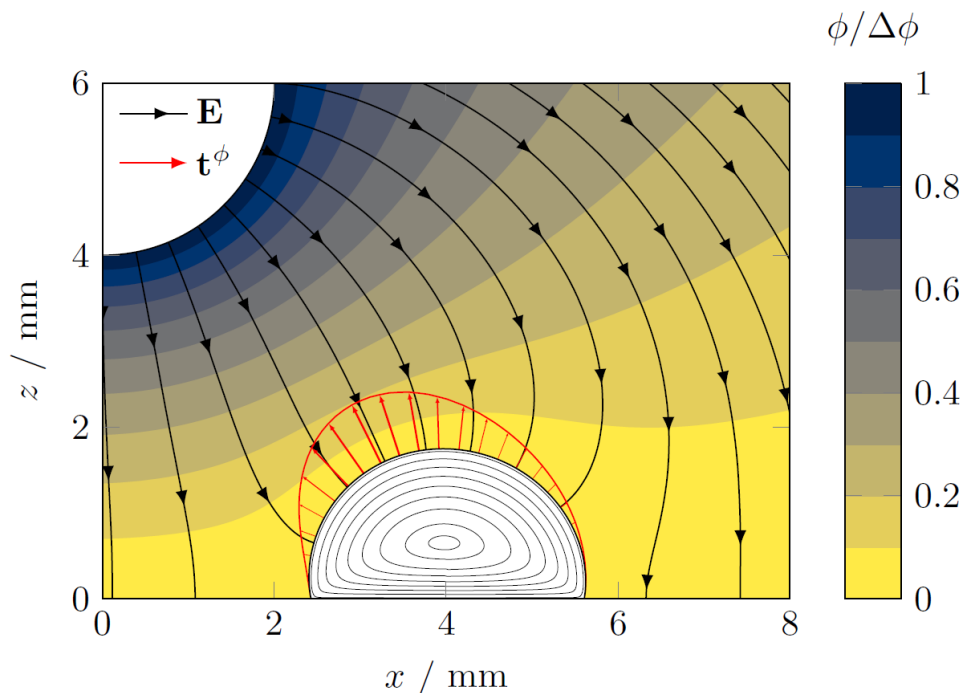


Abbildung 45: Graphische Darstellung des Simulationsergebnisses für eine einzelne Tropfenposition. Links oben ist die Elektrode sichtbar. Die schwarzen Pfeile außerhalb des Tropfens sind die Feldlinien des elektrischen Feldes, die Farbkonturen geben den (relativen) Verlauf des elektrischen Potentials an. Die roten Pfeile zeigen die Stärke der Maxwell-Spannung auf die Grenzfläche des Tropfens, die rote Kontur ist eine (zwecks besserer Erkennbarkeit) verstärkte Darstellung der Abweichung der Form des Tropfens (schwarz) von der elektrisch nicht beeinflussten Kontur (also nur unter Einfluss der Schwerkraft). Im Inneren des Tropfens sind schwarz die Stromlinien der Strömung dargestellt, die durch die rollende Bewegung auf dem Substrat entsteht. Die genutzten Parameter sind dieselben wie in Abbildung 46. Abbildung auch in [75].⁹

⁹ Reprinted from: Applied Physics Letters *No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations* Sinn, Schür, Hardt 2019, with permission from AIP Publishing.

2.7 Vergleich Ergebnisse: Simulation – Experiment – Analytische Lösung

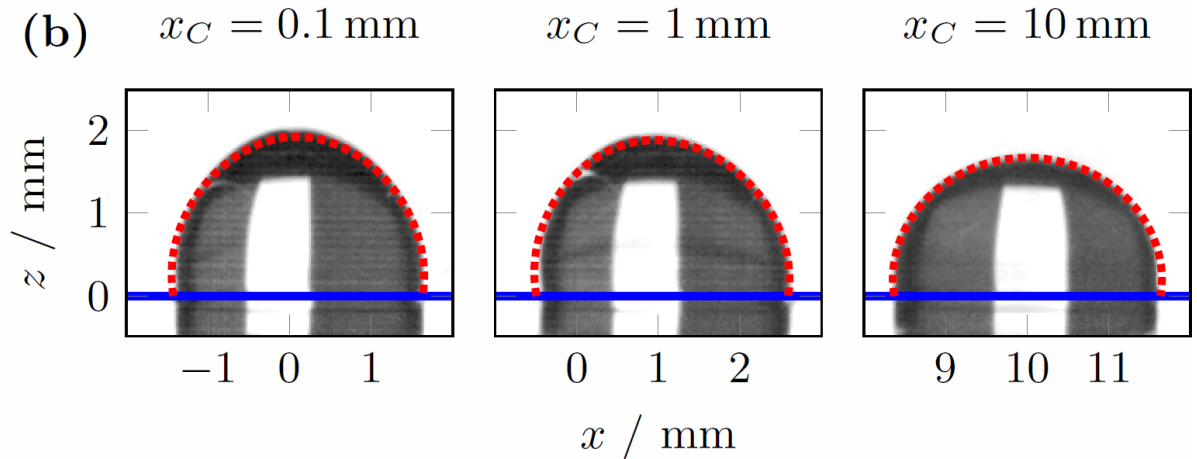


Abbildung 46: Vergleich der experimentell beobachteten Tropfenkontur mit den simulierten Formen an drei verschiedenen Orten x_C . Die blaue Linie markiert die Position der LIS. Die schwarz-weißen Bilder sind repräsentative Aufnahme mit den Parametern $U = 4,2 \text{ kV}$, $h = 4 \text{ mm}$, $R = 2 \text{ mm}$, $c_d(\text{Glycerol}) = 80 \text{ \%}_{\text{wt}}$. Die roten gestrichelten Linien sind die entsprechenden Simulationsergebnisse. Abbildung auch in [75].¹⁰

In Abbildung 46 wird die errechnete Verformung der Tropfen (rote Konturlinie) mit der tatsächlichen Form (schwarz-weißes Bild) zu mehreren Zeiten bzw. in unterschiedlichen Abständen von der Elektrode verglichen. Offensichtlich gibt es eine sehr genaue Übereinstimmung. Wie in Abbildung 47 zu sehen ist, besitzt die Verformung der Tropfen im Experiment eine sehr hohe Wiederholbarkeit. In der Abbildung sind die Konturen aus den Aufnahmen vieler Wiederholungen des Experiments (bei konstanten Parametern)

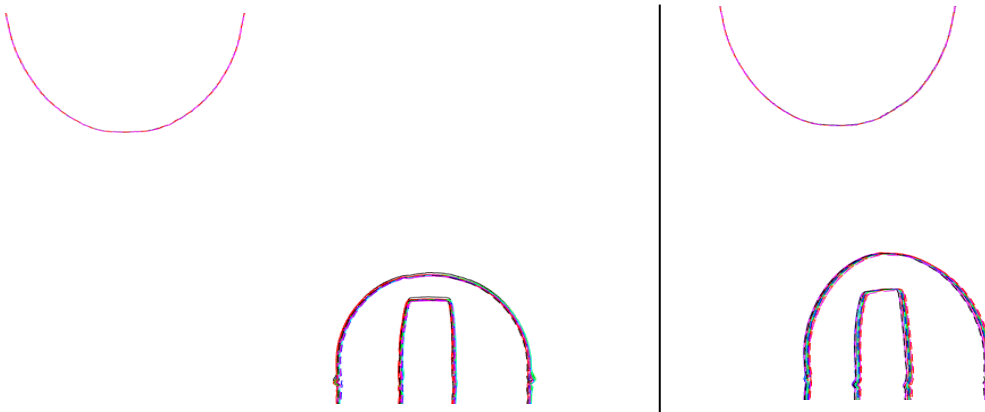


Abbildung 47: Die Konturen der Aufnahmen von 12 verschiedenen Experimenten für zwei verschiedenen Tropfenabstände ohne weitere Nachbearbeitung übereinandergelegt. Jede Aufnahme hat einen eigenen Linientyp oder eine eigene Farbe. Unterschiede zwischen den Durchläufen sind kaum zu erkennen. Jeweils links oben sind die exakt aufeinanderliegenden Silhouetten der Elektrode. Die Linien im Tropfen sind Reflektionen. An den seitlichen Rändern der Tropfen ist auf beiden Seiten eine kleine Ausbeulung zu sehen, hierbei handelt es sich um den Kontakt zur LIS; die scheinbare Fortführung der Grenzfläche darunter ist eine Spiegelung.

¹⁰ Reprinted from: Applied Physics Letters *No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations* Sinn, Schür, Hardt 2019, with permission from AIP Publishing.

übereinandergelegt. Es ist ersichtlich, dass die Verformung bei den Durchläufen jedes Mal sehr exakt reproduziert wird.

In Abbildung 48 wird der Verlauf der Simulationsergebnisse mit den Werten verglichen, die bei der indirekten experimentellen Kraftmessung über die Geschwindigkeit und Vergleich mit der schrägen Ebene gewonnen wurden. Man kann eine gute Übereinstimmung erkennen. Insbesondere die Position des Maximums der Kurven stimmt gut überein. Die etwas geringere simulierte Kraft kann dadurch erklärt werden, dass bei der Simulation eine unendlich ausgedehnte Ebene als geerdete Substratelektrode angenommen wurde. Im Experiment war dies jedoch nicht gegeben. Durch die endliche Ausdehnung der Elektrode erhöht sich die lokale elektrische Feldstärke dort gegenüber dem Fall einer unendlich ausgedehnten Elektrode. Dadurch lässt sich die höhere Kraft im Experiment verglichen mit den Berechnungen erklären.

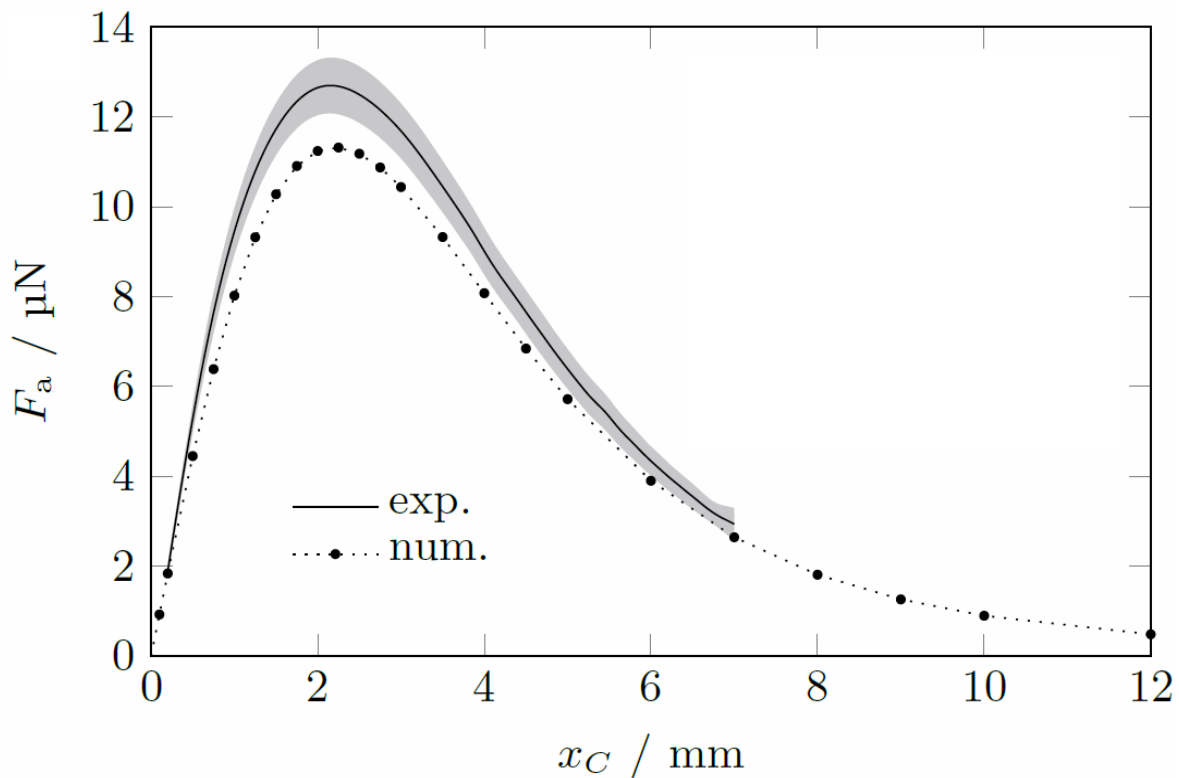


Abbildung 48: Verlauf der horizontalen elektrischen Anziehungskraft zwischen Tropfen und Elektrode als Funktion des horizontalen Abstands zwischen Elektrode und Tropfen. Vergleich zwischen experimentellen Daten und Simulation für einen repräsentativen Fall mit den Parametern $V_d = 10 \mu\text{l}$, $U = 4,2 \text{ kV}$, $h = 4 \text{ mm}$, $R = 2 \text{ mm}$, $c_d(\text{Glycerol}) = 80 \text{ \%}_{\text{wt}}$. Die experimentellen Daten sind ein Mittelwert aus zehn voneinander unabhängigen Messungen, der graue Bereich symbolisiert die 1σ -Standardabweichung zwischen den Einzelmessungen und dem Mittelwert. Die schwarzen Punkte sind die Simulationsergebnisse für die jeweiligen x-Werte, die gestrichelte Linie ist eine stückweise lineare Interpolation zwischen den einzelnen Stützstellen. Die maximale Kraft von $12,7 \mu\text{N}$ entspricht einer Tropfengeschwindigkeit von 5 mm/s . Abbildung auch in [75].¹¹

¹¹ Reprinted from: Applied Physics Letters *No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations* Sinn, Schür, Hardt 2019, with permission from AIP Publishing.

Ein weiterer möglicher Grund für die Abweichungen sind allgegenwärtige Unsicherheiten beim Einstellen experimenteller Parameter.

In Abbildung 49 wird zusätzlich zu den Ergebnissen der Simulationen und der Experimente auch die analytische Näherungslösung aus Kapitel 2.3 dargestellt. Insgesamt lässt sich eine gute Ähnlichkeit feststellen, es wird angenommen, dass die Unterschiede der analytischen Lösung zu den anderen beiden Ergebnissen von den Annahmen des Modells herrühren, insbesondere die mangelnde Verformbarkeit des Tropfens und die Form der Elektrode (Punktladung vs. ausgedehnte Elektrode mit Schaft).

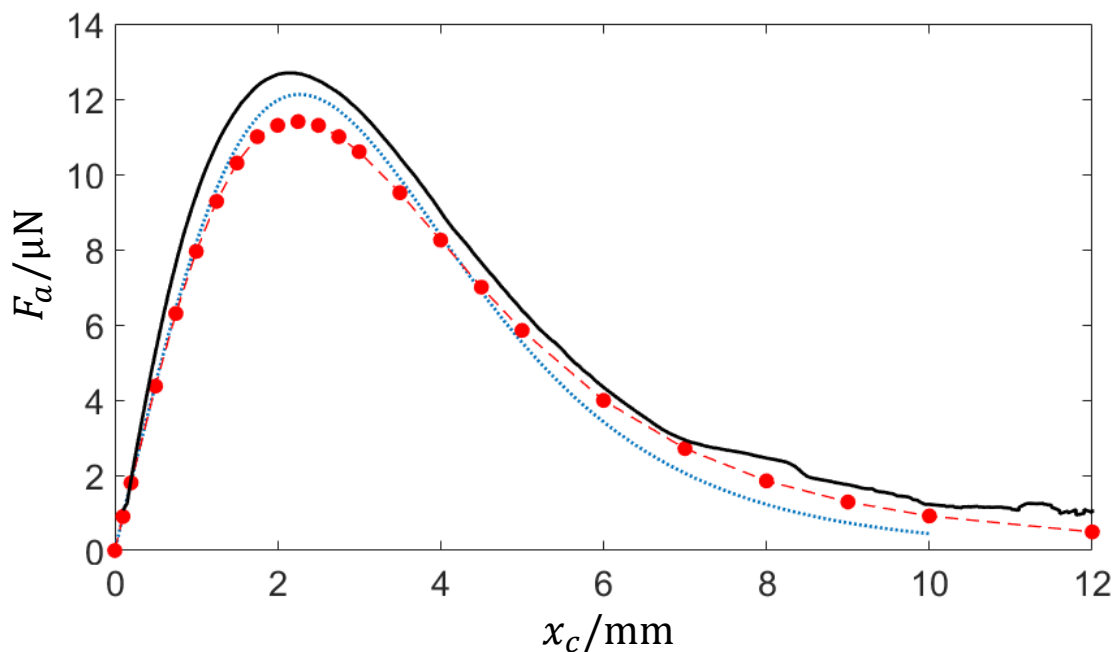


Abbildung 49: Vergleich der Verläufe der Horizontalkräfte aus Experiment (schwarze durchgezogene Linie), Simulation (rote Punkte mit gestrichelter Linie) und theoretischer Herleitung (blau gepunktete Linie). Die verwendeten Parameter sind identisch mit denen aus Abbildung 48.

2.8 Zusammenfassung & Fazit

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Bewegung von wässrigen Tropfen auf Oberflächen untersucht. Neben unterschiedlichen superhydrophoben Oberflächen wurden insbesondere LIS verwendet, die durch chemische Veränderung der Benetzungseigenschaften einer flachen Oberfläche und anschließende Imprägnierung mit Silikonöl hergestellt wurden. Als Methode zum Antrieb der Tropfen wurde die Dielektrophorese verwendet. Es wurde dadurch eine Möglichkeit geschaffen, Tropfen ohne direkten mechanischen manipulativen Einfluss durch einen elektrischen Kontakt zu bewegen. Diese Bewegung kann relativ schnell und sehr präzise erfolgen. Die benötigten Substrate sind jedoch, anders als bei anderen Methoden, relativ simpel gehalten und sehr robust gegen vielerlei externe Störungen. Die

gemessenen Werte von Geschwindigkeit und Verformung der Tropfen zeigten eine hervorragende Reproduzierbarkeit.

Zur genaueren Untersuchung dieser Bewegungsmethode wurden die maximalen Tropfengeschwindigkeiten in Abhängigkeit verschiedener Parameter untersucht. Außerdem wurde eine Möglichkeit gefunden, die auf den Tropfen wirkende Kraft indirekt zu bestimmen. Die so ermittelten Werte, wie auch die durch die Antriebskraft hervorgerufenen Verformungen, wurden mit den Ergebnissen einer Reihe von numerischen Simulationen verglichen. Zudem wurde ein analytisches Näherungsmodell erstellt. Die hohe Übereinstimmung der Ergebnisse, sowohl qualitativ als auch quantitativ, lässt darauf schließen, dass die in der Simulation und theoretischer Herleitung eingesetzten physikalischen Regeln die Realität gut abbilden. Somit können die angenommenen Wirkungsmechanismen als korrekt angenommen werden.

Teile der hier präsentierten Arbeit sind auch unter [75] veröffentlicht.

2.9 Fortführende Untersuchungen: Multidrop

Im Folgenden wird ein mögliches, auf die bisher gezeigten Ergebnisse aufbauendes weiterführendes Thema mit ersten Voruntersuchungen und deren Ergebnissen beschrieben:

Es handelt sich um das Verhalten mehrerer Tropfen auf LIS im elektrischen Feld bzw. deren Interaktion. Dabei ist zu erwarten, dass sich mehrere Tropfen gegenseitig abstoßen, da jeder einzelne Tropfen jeweils vom externen E-Feld polarisiert wird. Da die so gebildeten Dipole parallel zueinander liegen, ergibt sich eine elektrostatische Abstoßung zwischen ihnen. In Abbildung 50 ist der grundlegende Mechanismus dargestellt.

Die Motivation für diese Versuche ist eine mögliche Verbesserung des Kondensationsverhaltens von Luftfeuchtigkeit. In [93] und [94] wird von einer verbesserten Kondensation und damit verbunden einem höheren Wärmeübergangskoeffizienten auf LIS berichtet. Dies ist begründet darin, dass einerseits die Kondensattropfen beweglich sind, wodurch (unter entsprechender Krafteinwirkung) die gebildeten Tropfen schnell entfernt werden können, um die Kondensationskeime wieder für neue Tropfen frei zu machen. Andererseits kommt es aufgrund der geringeren Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser (verglichen mit derjenigen zwischen Wasser und Luft) in Kombination mit dem relativ niedrigen Kontaktwinkel auf LIS (verglichen mit SHS) auch vermehrt zur Kondensationskeimbildung [95].

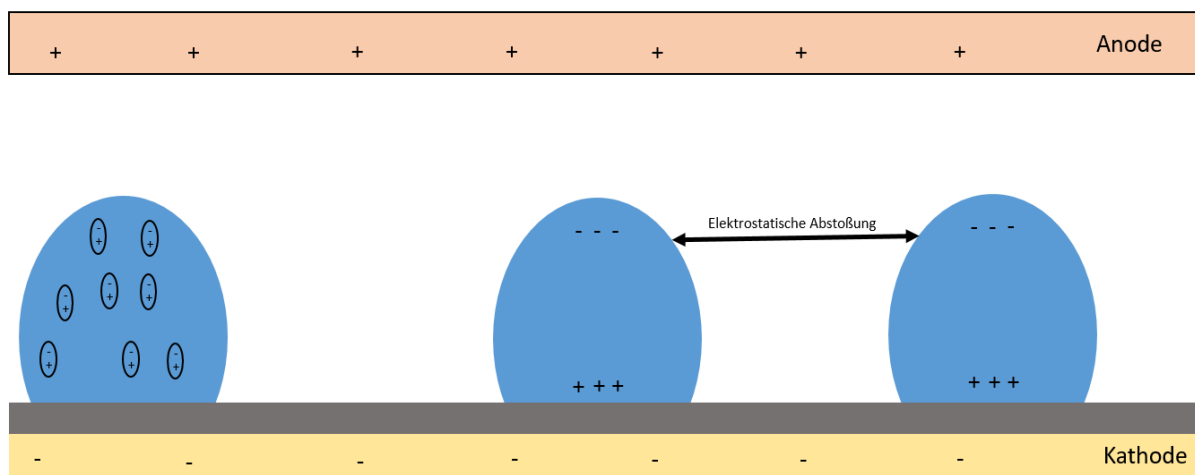


Abbildung 50: Schema der Abstoßung zwischen mehreren dielektrischen oder ionenhaltigen Tropfen im elektrischen Feld. Durch das äußere elektrische Feld richten sich die Dipole (Dielektrisches Fluid) und/oder die Ionen (ionische oder Ionenhaltige Flüssigkeit) entsprechend dieses Feldes aus und bauen so ein Gegenfeld im Tropfen auf, dass dem äußeren Feld entgegenwirkt. Der Mechanismus ähnelt dem des faradayschen Käfigs. Die ausgerichteten Dipole (linker Tropfen) wirken hier in Summe wie ein großer Dipol und können durch die rechte Abbildung ersetzt werden. Die untere Elektrode ist hier isoliert dargestellt, wie beim EWOD. Ohne Isolierung verhält sich das System ähnlich, lediglich der Zu- oder Abfluss von Ionen durch Elektrolyse wäre dann möglich. Die Ladung an der Spitze des Tropfens (egal ob durch Dipole oder durch Ionen) bleibt qualitativ gleich.

Hier soll nun untersucht werden, ob sich Kondensation verbessern lässt, indem durch Abstoßung der Tropfen deren Koaleszenz verhindert wird, da große Tropfen den Wärmeübergangswiderstand und damit die Kondensationsrate verringern. Weiterhin wird postuliert, dass sich unter Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes aus vielen gleichgroßen Tropfen ein Muster bilden sollte, um die Gesamtenergie des Systems durch Maximierung aller Abstände zu minimieren. Dieses Muster soll untersucht werden.

2.9.1.1 Pinelektrode

Das inhomogene Feld der Pinelektrode aus dem ursprünglichen Tropfen-DEP-Experiment zentriert Tropfen auf der LIS unter sich. Wenn sich mehrere Tropfen auf der Oberfläche befinden, so werden diese hin zur Elektrode gezogen, bis ihre gegenseitige Abstoßung überwiegt. So bilden sich kleine Cluster von Tropfen, die von der Elektrode angezogen werden und auch bei Bewegungen von dieser mitgezogen werden können. In Abbildung 51 ist ein Screenshot einer solchen Bewegung relativ zur LIS gezeigt.

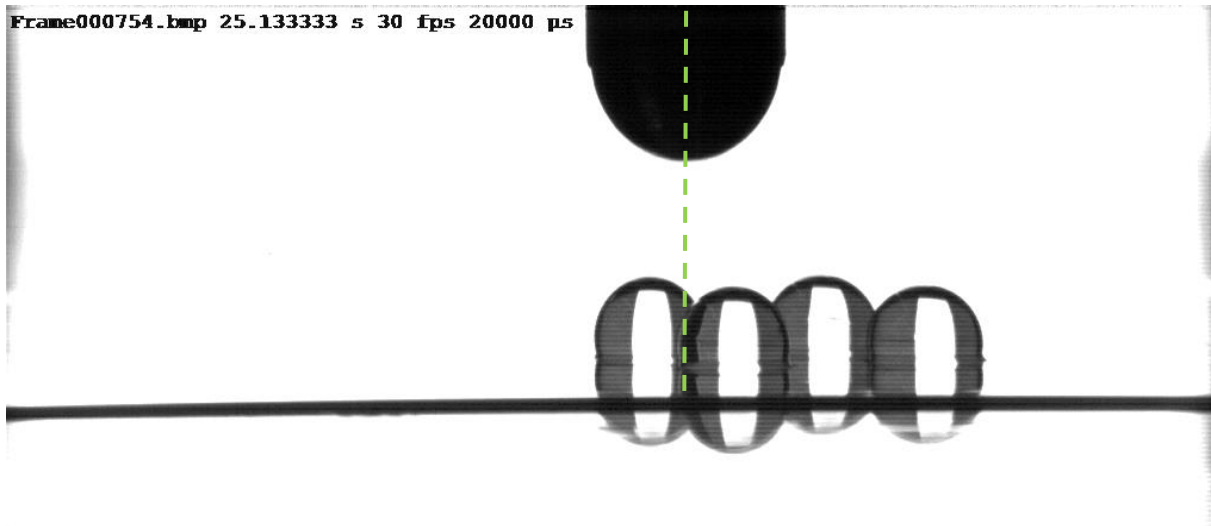


Abbildung 51: Vier 5µl Wassertropfen auf einer nach rechts bewegten LIS, $h=4\text{mm}$, $R=2\text{mm}$, $U=4,4\text{kV}$. Die Tropfen werden alle zur Elektrode gezogen und von dieser „mitgeschleift“, jedoch verhindert die gegenseitige Abstoßung eine Koaleszenz. Bemerkenswert ist, dass der linke Tropfen sogar von den anderen Tropfen auf einer Position noch vor der zentralen Position (markiert durch die grüne gestrichelte Linie, senkrecht zur LIS) unter der Elektrode von den anderen, geschleppten Tropfen vorangeschoben wird.

Auch zeigte sich bei diesen qualitativen Tests, dass diese bewegten Tropfencluster eine maximale Größe haben; werden an der Vorderfront der Bewegung weitere Tropfen „eingesammelt“, so werden am hinteren Ende überschüssige ausgeschieden. Dies erklärt sich dadurch, dass durch die gegenseitige Verdrängung der Tropfen der Abstand der randständigen Tropfen zur Elektrode wächst, bis die aus dem Abstand resultierende Kraft zu gering ist.

2.9.1.2 Orientierende Untersuchung

Bei Nutzung der bisherigen Pinelektrode wird kein homogenes elektrisches Feld erzeugt. Um ein solches zu erzeugen, ist passend zum flachen LIS-Substrat eine dazu parallele Flachelektrode nötig. Zunächst wurde für ein qualitatives Vorexperiment ein Flacheisen genutzt. Der Abstand und die Parallelität zur LIS wurden eingestellt, indem unter den Enden des Flacheisens je ein Abstandshalter aus nicht leitfähigem Kunststoff angebracht wurde. Nach Platzierung von mehreren Wassertropfen dicht beieinander wurde eine Spannung zwischen

Substrat und Eisen angelegt. Von der Seite konnte gut beobachtet werden, wie sich die Tropfen zunächst voneinander entfernten. Ab einem bestimmten Abstand stoppte die Bewegung.

2.9.1.3 Aufbau und Experiment zur Untersuchung potentieller Musterbildung

Für weiterführende Untersuchungen nachfolgender Projekte zum Verhalten mehrerer Tropfen im elektrischen Feld auf einer LIS während des Kondensationsvorgangs wurde ein Versuchsstand entwickelt und aufgebaut. Dieser ermöglicht, eine große horizontale LIS (freier Durchmesser 9cm) präzise auf eine beliebige Temperatur bis weit unter den Gefrierpunkt von Wasser (bis -40°C) einzustellen. Dies wird erreicht, indem der Siliziumwafer, der als Substrat die LIS trägt, auf einem Aluminiumblock befestigt und mit thermischer Leitpaste verbunden wird. In den Aluminiumblock wurden von unten Kühlmittelkanäle gefräst, die von einem Kälteumwälzthermostaten mit temperierter Kühlflüssigkeit (Glycol-Wasser-Gemisch) durchströmt wird. Dadurch kann aus der umgebenden Luft, deren Feuchte und Temperatur einstellbar sind, Wasser gezielt auskondensieren. Gleichzeitig wird ein starkes, homogenes E-Feld nahe der Durchschlagsfeldstärke senkrecht zur LIS aufgebaut. Dazu ist die LIS, wie schon in den vorherigen Kapiteln, auf einer gesputterten Aluminiumschicht aufgebracht, die geerdet werden kann. Die Hochspannungselektrode ist ebenfalls horizontal und planar ausgeführt und wird von einem Abstandshalter im gewünschten Abstand über der LIS gehalten. Dieser Abstandshalter wurde aus Polyamid im Lasersinterverfahren hergestellt. Polyamidwerkstoffe sind elektrisch schlechter leitfähig als Luft, somit ist ein elektrischer Kurzschluss zwischen Hochspannungselektrode und geerdeter LIS nicht möglich. Ein Nachteil dieser Methode der Elektrodenpositionierung besteht jedoch darin, dass die elektrische Permittivität des Polyamids größer ist als die der Luft (was für jeden Werkstoff der Fall ist). Daher führt im Randbereich der LIS ein stärkerer Teil des elektrischen Feldes durch den Abstandshalter. Dadurch ergibt sich auf der LIS ein horizontaler Gradient im E-Feld, was zu einer seitlichen Bewegung der Tropfen im Randbereich an die Wand (Abstandshalter) führt. Dieser Nachteil wird jedoch durch die große Gesamtfläche der relevanten Oberfläche kompensiert, sodass in deren Mittelbereich ein hinreichend großer Raum mit einem nahezu homogenen Feld übrig bleibt. Eine Alternative zu der Einstellung der Spaltweite zwischen den Elektroden hätte in einer fliegenden Aufhängung bestanden, bei der die obere Elektrode komplett „von oben“ gehalten worden wäre. Hier wäre jedoch die Forderung nach Parallelität der Elektroden nur sehr schwer zu realisieren gewesen, was für ein homogenes Feld ebenso ungünstig gewesen wäre. Für die Hochspannungselektrode wurde ein Glassubstrat mit Indium-Zinn-Oxid (Indium-Tin-Oxide, ITO) Beschichtung gewählt. Diese metallische Beschichtung mit einer Dicke von rund 100nm ist elektrisch leitfähig und durchsichtig (typische Transmission von sichtbarem Licht beträgt rund 85%). Dadurch wird eine Beobachtung aller Prozesse (Kondensation und elektrische Interaktion der Tropfen) von

oben in der Aufsicht mit einer Kamera möglich. Die Beleuchtung erfolgt durch eine diffuse Lichtquelle (LED-Display Hintergrundbeleuchtung) ebenfalls schräg von oben. Aus Sicherheitsgründen (Minimierung offener, Hochspannung führender Flächen) wurde die ITO-Schicht an die Unterseite des Glassubstrats gelegt. Auch ist so bei gegebener Maximalspannung der Spannungsquelle eine höhere Feldstärke möglich, als wenn die Spannung von der Oberseite des Glassubstrates auch durch dieses hindurch abfallen müsste. Jedoch kann durch die leitfähige Unterseite im Falle eines Kontakts der Tropfen mit der ITO Schicht ein Strom fließen. Es ist möglich, dass dies wie in Kapitel 2.5 beschrieben auch mit Blitzentladungen einhergeht, was die ITO Beschichtung zerstören kann. Auch zu große lokale Ströme in Verbindung mit Elektrolyse am Übergang Metall/Wasser können zerstörerisch auf die fragile Dünnschicht

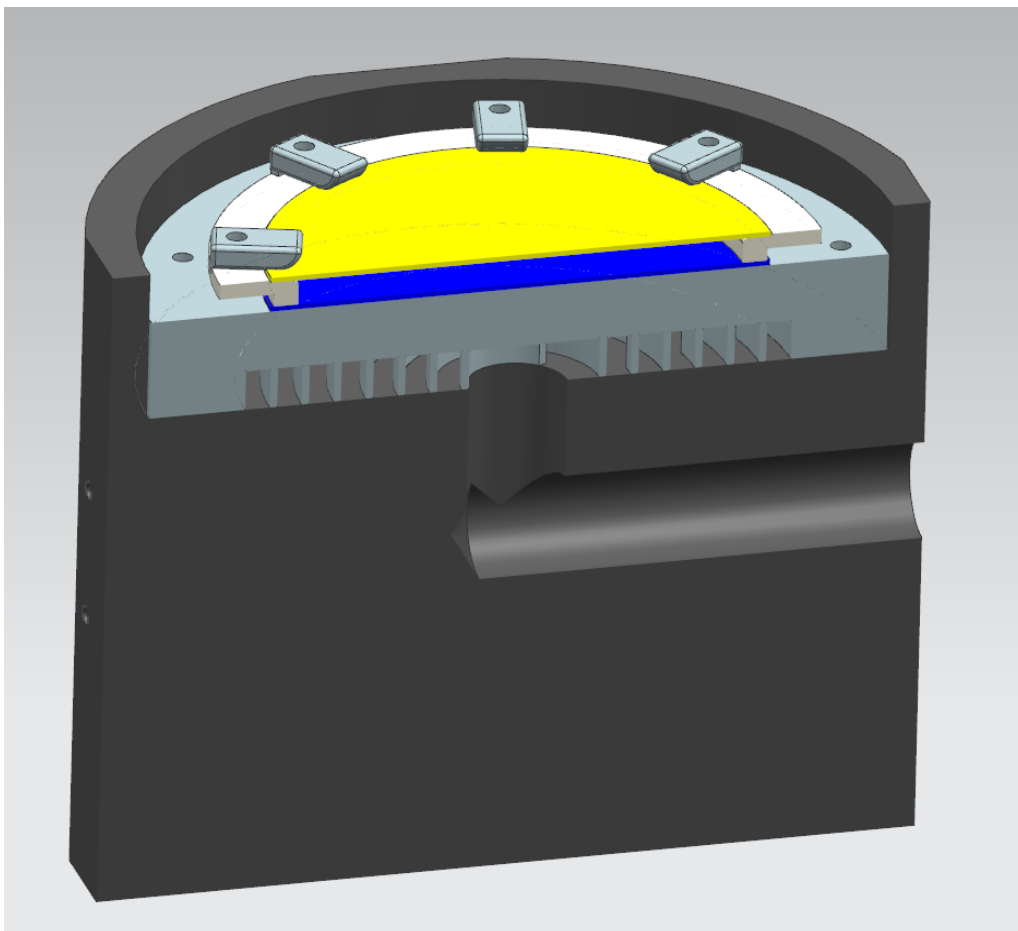


Abbildung 52: Schnittdarstellung des Teststandes für die Multidrop-Kondensationsversuche. Schwarz dargestellt ist der Block aus Polyoxymethylen zum Berührungsschutz aller (eventuell auch ungewollt) spannungsführender Teile, in dem auch Kanäle zur Zuführung des Kühlmittels zur grau dargestellten Aluminiumplatte mit Kühlkanälen, auf dem der blau dargestellte Siliziumwafer mit leitenden Metallklammern befestigt ist. Die Aluminiumgrundplatte ist mit 12 Schrauben mit dem POM-Block verbunden, um durch die Pressung der beiden Teile aneinander eine Abdichtung der Kühlkanäle zu gewährleisten. Darauf gesetzt ist ein Ring (weiß dargestellt) als Abstandshalter aus lasergesintertem Polyamid. Darauf wird mit Klammern (grau), ebenfalls aus Polyamid, der ITO-Glaswafer (gelb) gehalten. Die (hier nicht dargestellten) Schrauben der Halterungen sind aus Polyamid, um keine leitenden Verbindungen nahe der Hochspannungselektrode zu verwenden. Nicht dargestellt sind der darüber befindliche 45°-Spiegel, die Kamera sowie die Beleuchtung. Der Siliziumwafer (blau) hat einen Durchmesser von 100mm.

wirken. Daher wurde trotz der geringeren erreichbaren Feldstärke die ITO Schicht an der Oberseite des 1mm dicken Glassubstrats platziert, um es vor Zerstörungen zu schützen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, im Laufe weiterer Versuche die Unterseite des Glases zusätzlich als LIS auszuführen, um so trotz Kontakt der Tropfen mit der Oberseite eine horizontale Bewegung zu ermöglichen.

Bei sämtlichen Konstruktionsdetails wurde stets auf eine hohe Sicherheit des Bedieners gegen ungewollte Kontakte mit den Hochspannungselementen geachtet, meist indem die spannungsführenden Teile soweit möglich in einem alles umgebenden Kunststoffblock versenkt wurden. In Abbildung 52 ist ein Querschnitt durch den Aufbau dargestellt, in Abbildung 53 wird ein Foto der Realisierung gezeigt.

In ersten Testreihen zeigte sich, dass eine Beeinflussung von Wassertropfen auf der LIS mit dem hergestellten Teststand qualitativ wie vorhergesagt möglich ist.

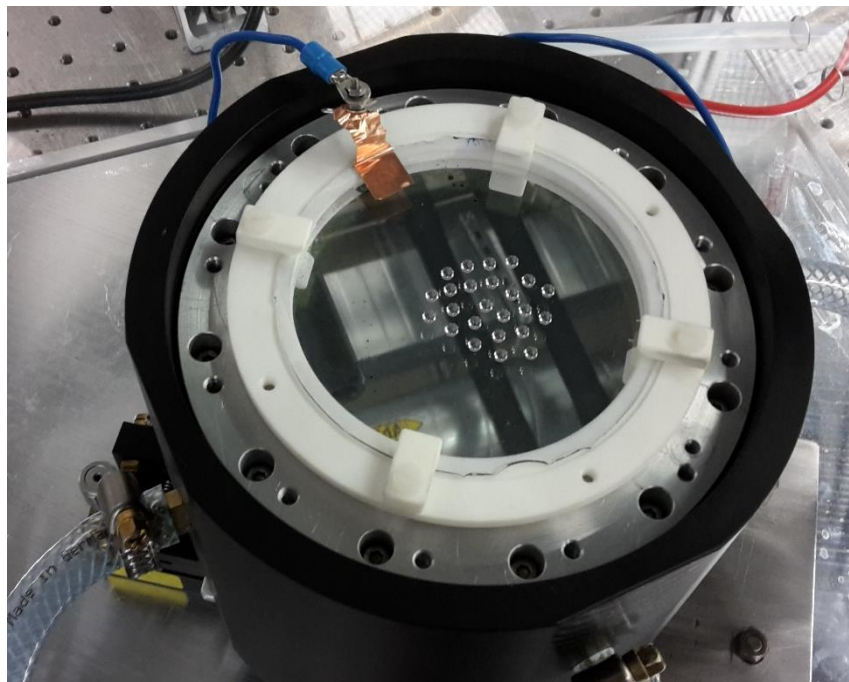


Abbildung 53: Foto des Teststandes für die Multidrop-Kondensationsversuche. Die obere ITO-Elektrode ist wegen ihrer Durchsichtigkeit praktisch nicht zu sehen. Auf dem spiegelnden Aluminiumbesputterten Siliziumwafer sind einige Tropfen abgesetzt. Außen sind die Zu- und Abflüsse des Kühlwassers sichtbar.



3 Verbesserter elektroosmotischer Fluss

Im zweiten Hauptabschnitt der vorliegenden Arbeit wird eine Möglichkeit zur Verbesserung des elektroosmotischen Flusses untersucht. „Verbesserung“ bedeutet in diesem Zusammenhang die Erhöhung der möglichen Strömungsgeschwindigkeit (ohne simple Erhöhung der primären Antriebsspannung).

3.1 Motivation

In industriellen Anwendungen von mikrofluidischen Systemen werden oft Möglichkeiten zum gezielten Transport von Fluiden in geschlossenen Systemen benötigt. Konventionelle, mechanische Pumpen haben hierbei verschiedene Nachteile. Zunächst ist eine Miniaturisierung auf Kanaldurchmesser von beispielsweise $100\mu\text{m}$ bereits aus Fertigungsgründen problematisch. Weiterhin gibt es in mechanischen Pumpen (z.B. Kreislumpen, Turbopumpen, Kolbenpumpen) oft Toträume, was bei typischen Mikrofluidikanwendungen wie etwa (DNA-)Analysen unerwünscht ist. Auch die Lebensdauer ist bei Apparaten mit bewegten Teilen aufgrund von Verschleiß immer endlich.

Als Alternative bieten sich verschiedene Methoden aus dem Bereich der Elektrokinetik an. So werden etwa in vollautomatischen DNA-Sequenzierungssystemen Proben durch Gelelektrophorese aufgetrennt oder mit Elektroosmose transportiert [96] [97].

Die Elektroosmose (EOF) hat (wie die meisten elektrokinetischen Verfahren) als Antriebsprozess für größere Kanalquerschnitte den großen Nachteil, dass die elektrische Verlustleistung als Joule'sche Erwärmung proportional zur Kanalquerschnittsfläche steigt. Bei großen Kanälen mit hohem Volumen-zu-Oberfläche Verhältnis kann die so entstehende Wärme nur ungenügend abgeführt werden, was zu einer ungewollten Erwärmung führt. Daher gibt es schon lange verschiedene Bestrebungen, die Effizienz der EOF zu steigern. Die zwei naheliegenden Hauptansätze dazu sind die Verringerung der Wandreibung des Fluids um die mechanischen Reibungsverluste zu minimieren sowie die Verstärkung der elektrischen Doppelschicht, um die Antriebskraft (ohne großen Mehraufwand) zu steigern.

Als Weg zur Senkung der Wandreibung sind dabei (super-)hydrophobe Oberflächen im Cassie-Baxter Zustand ein oft gewählter Weg. Diese besitzen jedoch den Nachteil, dass an den dann entstehenden flüssig-Gas-Grenzflächen nicht mehr die (idealerweise großen) nativen Oberflächenladungen der festen Wände vorliegen. Damit stehen diese Flächen auch nicht mehr zur Generierung von Antriebsleistung zur Verfügung.

Zur Verstärkung der elektrischen Doppelschicht wird einerseits die native Oberflächenladung durch den Einsatz geeigneter Wandmaterialien gesteigert, andererseits auch eine zusätzliche,

„künstliche“ Oberflächenladung durch externe elektrostatische Felder erzeugt [98] [99] [100] [101].

Beide Methoden haben in der Vergangenheit nicht zu einer wesentlichen Steigerung der experimentell beobachtbaren elektroosmotischen Geschwindigkeit geführt [99] [102].

3.2 Grundidee

Im vorliegenden Projekt soll nun versucht werden, die beiden in der Motivation genannten Methoden zu vereinigen, um eine deutliche Steigerung der elektroosmotischen Geschwindigkeit zu erzielen: Durch den Einsatz einer superhydrophoben Oberfläche soll ein ausgedehntes Gaspolster zwischen Kanalwand und Flüssigkeitsvolumen geschaffen werden. Die dabei entstehende Gas-Flüssig-Grenzfläche soll mit einem externen elektrischen Feld senkrecht zur Kanalrichtung polarisiert werden, um so eine elektrische Ladungsschicht zu schaffen. Gleichzeitig ist der Strömungswiderstand entlang einer SHS wesentlich geringer als an einer normalen, festen und flachen Wand [103] [104] [105]. Durch diese zwei Einflüsse kann eine wesentlich stärkere elektroosmotische Strömung generiert werden als mit dem bisherigen Stand der Technik (glatte, feste Wand, ohne Hilfselektroden oder sonstiges). In [106] wurde dies bereits hauptsächlich theoretisch untersucht, dabei wurden Geschwindigkeitssteigerungen im gegenüber der klassischen Elektroosmose von zwei- bis dreistelligen Faktoren vorhergesagt.

In Abbildung 54 ist das Grundschema der hier untersuchten verbesserten Elektroosmose dargestellt. In Abbildung 55 ist ein Graph abgebildet, in dem die theoretischen Geschwindigkeitssteigerungen dargestellt sind.

In Abgrenzung zur bisherig im Einsatz befindlichen Elektroosmose-Technologie wird diese neue, verbesserte Methode im Folgenden als „Advanced Elektro-Osmotic Flow“ (aEOF) bezeichnet.

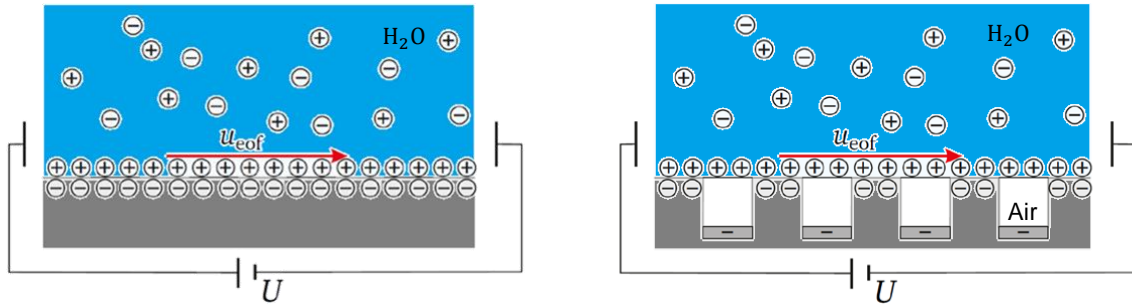


Abbildung 54: Links: Grundschemata der Elektroosmose. Rechts: Grundschemata der "verbesserten Elektroosmose". Jeweils blau dargestellt ist das transportierte wässrige Fluid der Strömung. Im Randbereich der grau dargestellten, festen Wand sind Wandladungen erkennbar (negativ). Die (positiven) Gegenladungen in der Flüssigkeit werden von externen elektrischen Feld mit der Spannungsquelle U nach rechts bewegt (u_{eof}). Im rechten Fall sind die Luftpolster des Cassie-Baxter Zustandes dargestellt, in denen durch zusätzliche Elektroden ein sekundäres Feld aufgebaut wird. Die elektrische Doppelschicht an der Luft-Wasser Grenzfläche schirmt dieses ab, wodurch auch hier Ladungen bereitstehen, die als Wirkungspunkte für das primäre elektrische Feld den verbesserten Fluidtransport ermöglichen. Abbildung leicht verändert nach [11].¹²

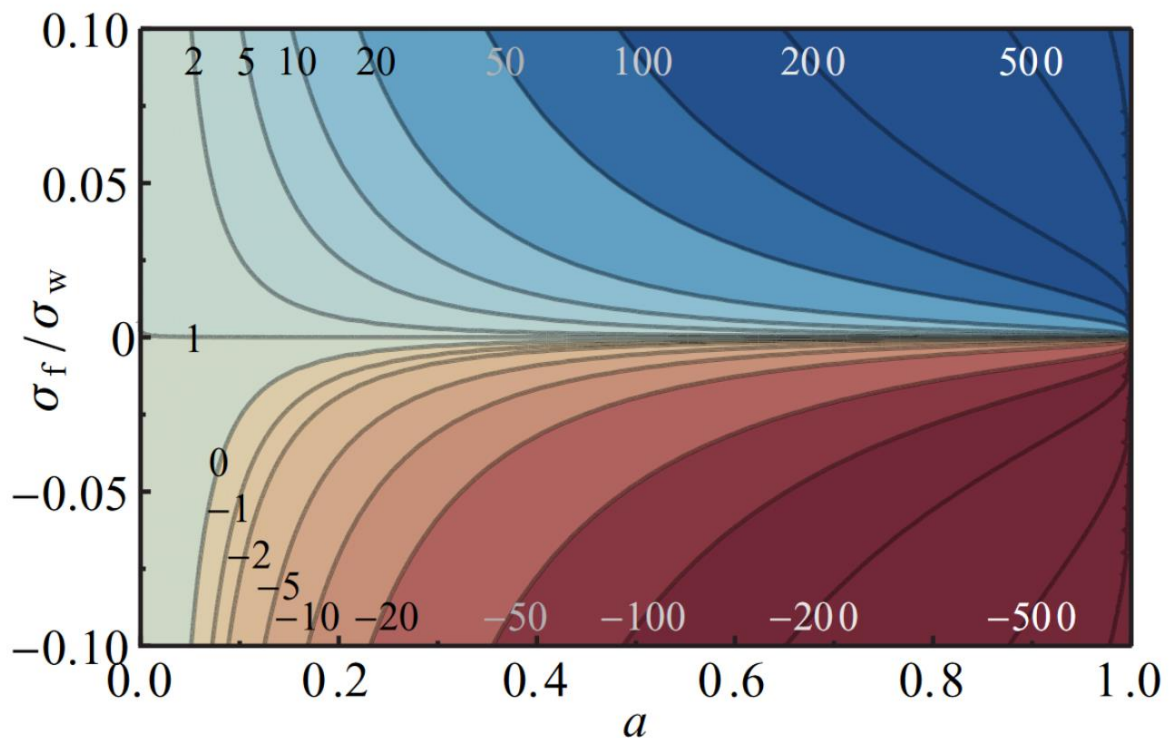


Abbildung 55: Analytische Vorhersage der Steigerungsfaktoren für den verbesserten Elektroosmotischen Fluss. σ_f / σ_w beschreibt die elektrische Ladung der Grenzfläche der SHS relativ zur Ladung im Fluid an der festen Wand (durch das natürliche Zeta-Potential). Werte im Bereich bis 0,1 sind real zu erwarten. a beschreibt den Anteil der Grenzfläche an der gesamten (projizierten) Oberfläche, d.h. bei $a = 0$ handelt es sich um eine flache, feste Wand, bei $a = 1$ ist die Wand vollständig von einem Cassie-Baxter-Luftpolster bedeckt. Entnommen aus [103].¹³

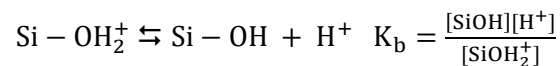
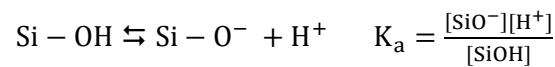
¹² Adapted figure with permission from Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: *Enabling the enhancement of electroosmotic flow over superhydrophobic surfaces by induced charges* Steffes, Baier, Hardt 2011 with permission from Elsevier.

¹³ Reprinted figure with with permission from Phys. Rev. E: *Electro-osmotic flow along superhydrophobic surfaces with embedded electrodes* Schönecker, Hardt 2014. Copyright (2014) by the American Physical Society.

3.2.1 Elektrische Doppelschicht

Immer, wenn ein Elektrolyt in Kontakt mit einer geladenen Oberfläche kommt, bildet sich eine so genannte elektrische Doppelschicht.

Praktisch alle existierenden festen Oberflächen sind in Kontakt mit elektrolytischen Flüssigkeiten geladen. Diese Ladung stammt meist von Oberflächenreaktionen mit dem Fluid, bei denen in Abhängigkeit der sonstigen Bedingungen (z.B. pH-Wert und Temperatur) Hydroniumionen oder Hydroxidionen abgespalten oder angelagert werden. Es verbleiben an die Oberfläche fest gebundene Ionen. Ein klassisches Beispiel dieser Wandreaktionen ist die Silanolreaktion an der Oberfläche von Siliziumoxiden:



Je nach der umgebenden Konzentration von H^+ bzw. OH^- Ionen verschiebt sich das Gleichgewicht entsprechend der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_a und K_b zu einer mehrheitlich negativ (Si-O^-), neutral (Si-OH) oder positiv (Si-OH_2^+) geladenen Wand. Diese Ladungen erzeugen ein elektrostatisches Potential. Durch die elektrostatischen Anziehungskräfte werden die gegenteilig geladenen Ionen des umgebenden Fluids von der geladenen Wand angezogen und akkumulieren sich dort, wodurch sie ebenfalls ein (gegenteiliges) Potentialfeld bilden. Diese Schicht aus Ladungsträgern wächst solange an, bis die beiden superponierbaren, gegenteiligen Potentiale sich genau aufheben (zumindest wenn genügend Ladungsträger vorhanden sind). Es gibt mehrere Modelle, die den genauen Aufbau dieser Ladungsschicht beschreiben. Das Helmholtz Modell nimmt an, dass die Gegenionen der Lösung die Wandladungen direkt an der Wand abschirmen, und eine sehr dichte, feste, monomolekulare Schicht an der Feststoffoberfläche bilden. Hierdurch würde das Potential der Wandladungen bereits nach einem Moleküldurchmesser aufgehoben sein und nicht weiter in das Fluid hineinwirken. Im Gouy-Chapman Modell wird die thermische diffuse Bewegung der Moleküle mit berücksichtigt. Dadurch wird angenommen, dass die Gegenionen der Wandladung zwar von der Wand angezogen und die gleichnamigen Ladungen abgestoßen werden, jedoch führt dies in dem Modell nur zu einer diffusen Schicht in Wandnähe mit höherer bzw. geringerer Konzentration der jeweiligen Ionen. Im Modell von Stern werden diese beiden Ansätze kombiniert, indem es eine dünne Schicht von direkt an die Wand gebundenen Ionen gibt, die aber das Wandpotential nicht vollständig abschirmt und Stern-Schicht genannt wird, und danach noch eine diffuse Schicht mit erhöhter Konzentration der abschirmenden Ionen.

Das (Rest-)Potential, das am Übergang von der Stern-Schicht zur diffusen Schicht existiert, wird Zeta-Potential genannt [107].

Im Modell wird meist angenommen, dass die Stern-Schicht sich so dicht an der Wand befindet, dass sie von der Wandhaftung immobilisiert wird, während die diffuse Schicht durch Scherkräfte, verursacht etwa durch Strömungen, bewegt werden kann. Hierauf beruht die Smoluchowski-Gleichung

$$u_{eof} = - \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \zeta \cdot E}{\mu}.$$

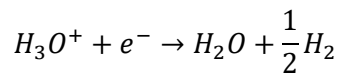
In ihr wird die Strömungsgeschwindigkeit der Elektroosmose nahe der Wand beschrieben als Produkt der Permittivitäten des Fluids mit dem angelegten elektrischen Feld und dem vorliegenden Zeta-Potential, geteilt durch die Viskosität, die der Strömung entgegenwirkt. Anschaulich werden also die mobilen Ionen der elektrischen Doppelschicht vom extern anliegenden elektrischen Feld angezogen bzw. abgestoßen und somit bewegt.

3.3 Stand der Forschung

3.3.1 Elektroosmotischer Fluss

Wie im vorhergehenden Kapitel 3.2.1 beschrieben, funktioniert die klassische Elektroosmose in elektrolythaltigen Fluiden durch Anlegen eines elektrischen Feldes entlang einer einfachen Wand. Dabei ist darauf zu achten, dass das Feld auch im Fluid besteht. Wird ein externes Feld aufgebracht, dessen Elektroden nicht in leitendem Kontakt mit dem Fluid stehen, so bilden die im Fluid enthaltenen Ionen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen (Anziehung/Abstoßung) ein Gegenfeld auf, dass das externe Feld überlagert und kompensiert. Der Vorgang passiert analog zu den Vorgängen, die zum Aufbau der EDL führen, oder auch zu den Vorgängen in einem Faraday'schen Käfig (nur dass dort Elektronen im Metallgitter fließen und nicht Ionen im Fluid).

Daher müssen die felderzeugenden Elektroden in Kontakt mit dem Fluid stehen, so dass die abschirmenden Ionen an den Elektroden abreagieren. Es ist dabei zu beachten, dass durch diese Elektrodenreaktionen die Zusammensetzung des Fluids geändert werden kann. Insbesondere saure Lösungen verlieren schnell ihre Hydronium Ionen in der Kathodenreaktion. Da etwa das Zetapotential meist stark von den Ionenkonzentrationen, insbesondere dem pH-Wert abhängig ist, hat dies weitreichende Folgen. Daher muss auf eine kurze Dauer der Experimente geachtet werden. Ein weiterer Aspekt der Elektrodenreaktion ist, dass dabei oft Gase entstehen. Zum Beispiel produziert die Reaktion



an der Kathode Wasserstoff. Die dabei entstehenden Blasen können die Strömung und die elektrischen Eigenschaften insbesondere in Mikrokanälen empfindlich stören.

Übliche Werte der so erreichbaren Strömungsgeschwindigkeiten entsprechen der Smoluchowski-Gleichung und liegen im Bereich einiger Millimeter pro Sekunde [97].

3.3.2 Elektroosmotischer Fluss auf superhydrophoben Oberflächen

Strömungen auf einer superhydrophoben Oberfläche im Cassie-Baxter Zustand sind nicht an die Wandhaftbedingung geknüpft. Diese besagt, dass Fluide direkt an einer Wand keine Geschwindigkeit haben können. Während hydrophobe Oberflächen bereits kleine Slip-Längen von einigen Nanometern besitzen [38] (siehe Kapitel 2.4.3.1), sind Strömungen an der Luft-Wasser-Grenzfläche von SHS wesentlich mobiler. In [108] wird von einer gemessenen Reduktion des Strömungswiderstandes eines Kanals, d.h. des benötigten Drucks zum Antrieb der Strömung von bis zu 40 % gegenüber dem Druck für eine gleiche Strömung in einem gleich großen, glatten Kanal berichtet. In [109], [110] und [102] wird auf theoretischer und experimenteller Grundlage gezeigt, dass die EOF über SHS jedoch keine wesentliche Steigerung der Geschwindigkeit gegenüber der EOF an festen, flachen Wänden erzeugt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Wasser-Gas Grenzflächen des Cassie-Zustandes zwar die EOF-Strömung wesentlich weniger bremsen als etwa eine feste Wand, jedoch tragen sie aufgrund des fehlenden Zeta-Potentials auch nichts zum Antrieb der Strömung bei. Diesen gibt es nur an den festen Stützstellen der Grenzfläche.

3.3.3 Elektroosmotischer Fluss mit Zusatzelektroden in der Wand

Ein wesentlicher beschränkender Faktor in der erreichbaren elektroosmotischen Geschwindigkeit ist das Zeta-Potential der Wand, das linear in die zu erwartende Geschwindigkeit eingeht. Mit der Einbettung einer isolierten Zusatzelektrode in der Kanalwand kann versucht werden, das „natürliche“ Potential des Wandmaterials zu verstärken. In [98] wird theoretisch untersucht, wie eine zugeschaltete Elektrode genutzt werden kann, um Strömungen zu lenken oder zu mischen. Für Anwendungen ist dies wichtig, da mit einer extern schaltbaren Elektrode die Möglichkeit der Einflussnahme auf ein Netzwerk aus Strömungskanälen gegeben wird, ohne den Einsatz winziger (störanfälliger) mikromechanischer Bauteile, und ohne dass unmittelbar am Fluid manipuliert werden muss. Insbesondere gibt es keine Elektrodenreaktionen, die in mikrofluidischen Anwendungen wie schon geschrieben zu Verstopfungen führen können. In [99] wird ein solches „schaltbares Zeta-Potential“ genutzt, um durch Synchronisation mit dem treibenden Primärfeld die Strömung mit

einem Wechselstromfeld anzutreiben. Der Vorteil hierbei ist einerseits, dass durch die alternierende Primärspannung die Elektrophorese eventuell in der Strömung enthaltener Partikel keinen Nettobeitrag zur Bewegung leistet. Andererseits wird durch den häufigen Spannungswechsel die Bildung von Gasblasen an den Elektroden vermindert.

Es kann jedoch keine wesentliche Steigerung der Strömungsgeschwindigkeiten festgestellt werden, da die maximal nutzbare Sekundärspannung limitiert ist durch die elektrische Durchbruchfeldstärke der Wandmaterialien. Es zeigte sich in [99], dass das maximal mit den beschriebenen Zusatzelektroden erreichbare Zeta-Potential für übliche Wandmaterialien in der Größenordnung des „natürlichen“ Zeta-Potentials (ohne die Nutzung von zusätzlichen Elektroden und E-Feldern) liegt. Somit ist hier keine wesentliche Steigerung der Geschwindigkeiten möglich.

3.4 Durchführung

3.4.1 Ursprungsversuch im großen Kanal

Das ursprüngliche Ziel des Rahmenprojekts dieser Arbeit war die Entwicklung einer elektroosmotischen Pumpe. Dabei sollte ein relativ großer Strömungskanal mit einem Querschnitt von etwa 1cm*1cm betrieben werden, um mögliche Interaktionen mit den gegenüberliegenden Wänden zu begrenzen und um eine Beobachtung der Strömung durch Particle Image Velocimetry (PIV, [111]) möglichst einfach zu gestalten. Dazu wurde die im nachfolgenden Kapitel näher beschriebene SHS auf einen Glaswafer (Durchmesser 4 Zoll \approx 102 mm) aufgebracht. Unter dem Glaswafer wurde eine dünne Aluminiumfolie als Sekundärelektrode positioniert. Auf diesen wurde ein Kasten aus lasergesintertem Polyamid gesetzt (siehe Abbildung 56). Nach oben war dieser Kasten offen, um den zur PIV nötigen Lichtschnitt zu integrieren, nach unten war er ebenfalls offen, sodass das Volumen nach unten von der SHS abgeschlossen wurde. Die Abdichtung erfolgte durch eine doppelte Schicht Parafilm[™], die in Form des Kastenprofils zugeschnitten wurde. Der nötige Abdichtungsdruck wurde hergestellt, indem der gesamte Kasten mit Dichtung und Wafer in einer Gesamtstruktur positioniert wurde, die das abzudichtende Paket zusammenpresst.

An zwei Enden des Strömungskastens wurden mehrere Einschübe vorgesehen, in die z.B. flächige Elektroden eingeschoben werden konnten. Auch konnten hier Polyacrylamid-Platten eingesetzt werden, um die eventuelle Störung der Strömung über der SHS durch an den Elektroden aufsteigende Elektrolyseblasen zu verhindern. Dies ist möglich, da Polyacrylamid Elektrolytlösungen aufsaugen kann, und dann für die Ionen des elektrischen Stroms durchlässig ist, gegen konvektive Strömungen aber eine weitgehende Stabilität zeigt.

Als Fluid wurde vollentsalztes MilliQ-Wasser mit unterschiedlichen Tracerpartikeln eingesetzt.

Die Beobachtung der zu erwartenden Strömung über der SHS mit PIV geschah durch ein Glasfenster, das auf einer Seite des Wasserkastens über dessen gesamte Höhe eingelassen war. Als Kamera wurde dabei eine MotionPro4 eingesetzt, die eine hohe Aufnahmerate (bis 4000 Bilder pro Sekunde bei voller Auflösung, bei weniger auszulesenden Pixeln auch schneller) bei einer guten Auflösung (1 Megapixel) und relativ guter Empfindlichkeit auch bei lichtschwachen Ereignissen bietet. Zur Fokussierung auf die Ebene des Lichtschnitts wurde ein Navitar 12X Fernfeldmikroskop eingesetzt, dessen langer Arbeitsabstand von über 10cm einen ausreichenden Sicherheitsabstand von allen potentiell spannungsführenden Teilen sicherstellte. Je nach Bedarf konnte die Vergrößerung dieses Objektivs noch verstärkt werden durch den Anbau verschiedener Vergrößerungslinsen.

In Abbildung 56 ist der Aufbau (ohne Kamera und ohne Laser) dargestellt.

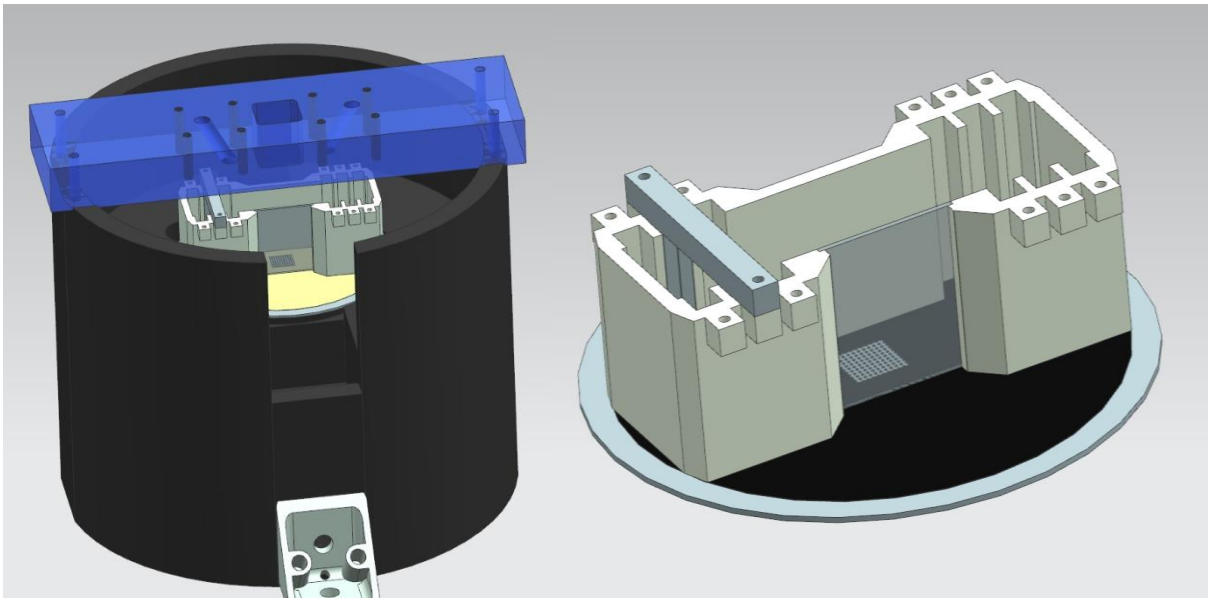


Abbildung 56: CAD-Darstellung der Kernelemente des aEOF-PIV Teststandes: Links im Zusammenbau, rechts nur der innere Strömungskasten mit SHS auf dem Wafer. Im Inneren des Strömungskastens hinter dem Beobachtungsfenster ist das Flächenelement mit der SHS zu erkennen. Die blau-transparente Brücke enthält Gewindebohrungen, von denen aus mit langen Madenschrauben die nötige Dichtpressung zwischen Strömungskasten und SU-8 Lack auf dem Wafer erzeugt werden kann.

Für die PIV werden kurze Belichtungszeiten von wenigen hundertstel Sekunden benötigt. Um trotzdem ausreichend starke Signale von den Tracerpartikeln zu erhalten, wird eine starke Beleuchtung benötigt. Hier wurde ein 1,6 W-Diodenlaser (Thorlabs) gewählt. Diese große Leistung hat bei zu langer Einwirkzeit vor/nach den eigentlichen Aufnahmen sehr schnell durch Erwärmung des Fluid zu einer thermischen Konvektion im Testfluidvolumen geführt. Daher wurde der Strahl durch einen mechanischen Hochgeschwindigkeitsshutter (Thorlabs Modell SH05) geführt, der eine kurze Beleuchtungsdauer von unter 0,1 s synchronisiert mit den

Kameraaufnahmesequenzen sicherstellen konnte, und gleichzeitig durch seine recht massive metallene Ausführung nicht durch die starke Laserleistung beschädigt wurde. In Abbildung 57 ist das Innenleben des gesamten Teststands zu sehen.

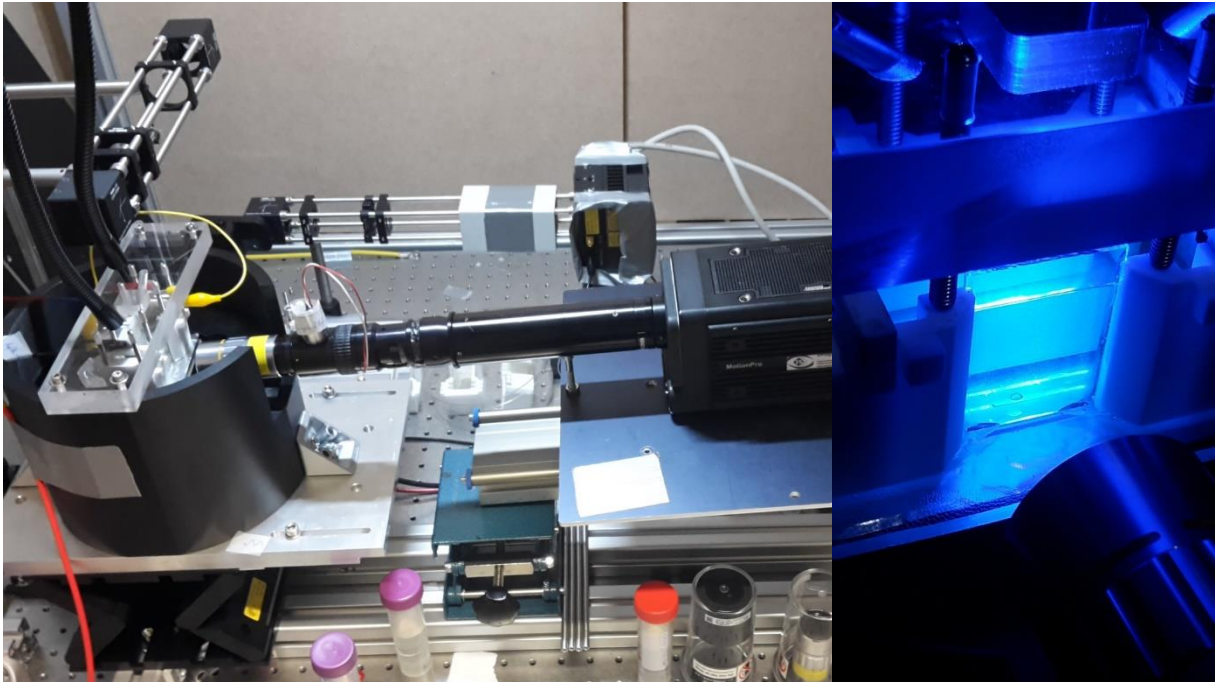


Abbildung 57: Foto des PIV-Teststandes: Zu erkennen ist die Hochgeschwindigkeitskamera, von der aus das Fernfeldobjektiv durch das Fenster die Strömung im Strömungskasten beobachtet. Im Hintergrund der Laser (mit angebautem Kühler), dessen Licht über mehrere Spiegel von oben durch eine Öffnung in der Brücke den Lichtschnitt im Fluidvolumen erzeugt. Zusätzlich sind hier noch zwei flexible Lichtleiter einer Kaltlichtquelle angeschlossen, mit der eine Beleuchtung etwa für Kalibrierungsaufgaben ermöglicht wurde. Aus Sicherheitsgründen ist der gesamte Aufbau in einem laserfesten Kasten untergebracht. Im rechten Bild ist die fluoreszierende Ebene aus Tracerpartikeln sichtbar, die im Laserschnitt sichtbar werden.

Mit dem geschilderten Aufbau konnten Versuche durchgeführt werden. Jedoch zeigte sich sehr schnell, dass, unabhängig von der Art und Beschaffenheit der eingesetzten Oberfläche und auch unabhängig vom Einsatz der Sekundärelektrode, in dem Kanal eine instationäre, unregelmäßige Strömung entstand. Dabei entstanden rollende Wirbelzellen und starke Strömungen wechselnder Richtung. In Abbildung 58 ist beispielhaft eine Momentaufnahme gezeigt. Auch Versuche mit geringerer Spannung oder stark reduziertem Wasserfüllstand oder auch mit einer eingebauten Zwischenebene, um eine Kreisströmung zu ermöglichen, brachten keine wesentliche Verbesserung der Situation. Daher wurde beschlossen, zur weiteren Untersuchung des verbesserten elektroosmotischen Flusses einen Mikrokanal zu nutzen. Aufgrund der wesentlich kleineren Abmessungen und damit verbunden einer deutlich geringeren Reynoldszahl ist zu erwarten, dass hier nur noch eine streng laminare, vielleicht sogar kriechende Strömung vorliegt. Die Beobachtung der erzeugten Strömungsphänomene ist aufgrund der geringeren Kanalabmessungen auf einem Mikroskop und damit direkt an den relevanten Oberflächenstrukturen der SHS möglich.

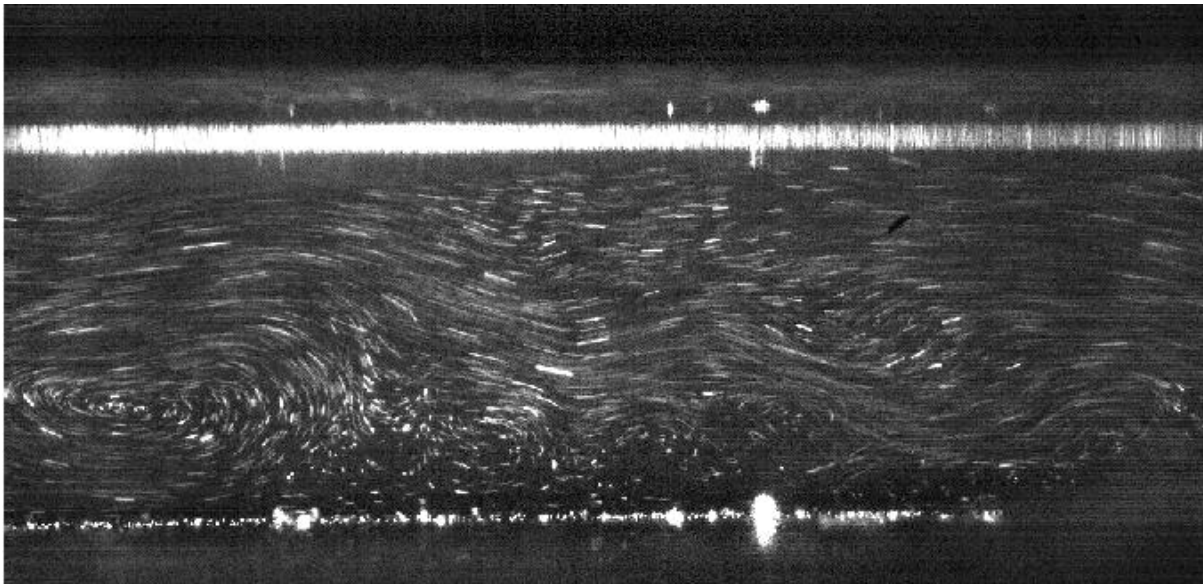


Abbildung 58: Ausschnitt aus der Strömung im Kanal. Der beobachtete Bereich ist etwa 1cm breit. Die primären EOF-Elektroden befinden sich links und rechts außerhalb des Sichtbereichs, die SHS am Boden, unten im Bild. Es wurden drei konsekutive Bilder bei einer Aufnahme Frequenz von 30 Bildern pro Sekunde übereinandergelegt, sodass ein Eindruck der multidirektionalen Strömung im Zeitraum einer Zehntelsekunde entsteht. Die Strömung ist stark instationär, so „rollt“ der Wirbel links im Bild innerhalb von wenigen Sekunden durch den beobachteten Bereich. Die obere helle Linie wird vom Wasserfüllstand gebildet, die untere Linie heller Punkte besteht aus am Boden des Behälters anhaftenden Tracerpartikeln.

3.4.2 Herstellung der Oberflächen

Die SHS für diese Versuche wurden so hergestellt, wie in Kapitel 2.4.6 beschrieben. Zunächst wurde eine Belichtungsmaske mit der projizierten Geometrie hergestellt. Als Geometrie wurde dabei ein Säulenmuster gewählt, dessen Säulendurchmesser auch gleichzeitig dem kürzesten Abstand zwischen zwei benachbarten Säulenkanten entsprach. Damit ergibt sich ein Anteil der festen Oberfläche (Stirnfläche der Säulen) an der gesamten projizierten Oberfläche von 14%, die Luft-Wasser-Grenzfläche macht 86 % aus. Solche einfachen Muster werden in der Literatur als SHS für verschiedene Zwecke eingesetzt und erscheinen daher zweckmäßig. Nach der Produktion der Belichtungsmaske wurde eine SU-8 Struktur hergestellt, von der dann ein PDMS Abguss genommen wurde. Um ein möglichst starkes Sekundärfeld zur Polarisierung der Grenzfläche zu erhalten, wurden die SU-8 Formen mit dem noch nicht erstarrten PDMS mit einem Spincoater gedreht. Hierbei entsteht durch die zentrifugierende Wirkung in Abhängigkeit von der Viskosität und Dichte des Fluids sowie der Drehgeschwindigkeit des Spincoaters eine homogene Flüssigkeitsschicht auf dem Substrat. Nach anschließendem Aushärten der Polymermasse konnten so PDMS Folien von nur etwa 100 μm Dicke erzeugt werden. Nach einer anschließenden Aushärtung bei rund 80 °C über zwei Tage (entsprechend [56]) zur vollständigen Abreaktion verbliebener unreaktierter Rückstände von Monomeren und Quervernetzer, wurden die hergestellten PDMS Filme mit den Säulenmustern im CVD

Verfahren mit einem Fluoralkylsilan behandelt, wodurch die chemische Hydrophobizität der Oberfläche erzeugt wurde [57].

In Abbildung 59 ist eine typische Oberfläche in starker Vergrößerung abgebildet.

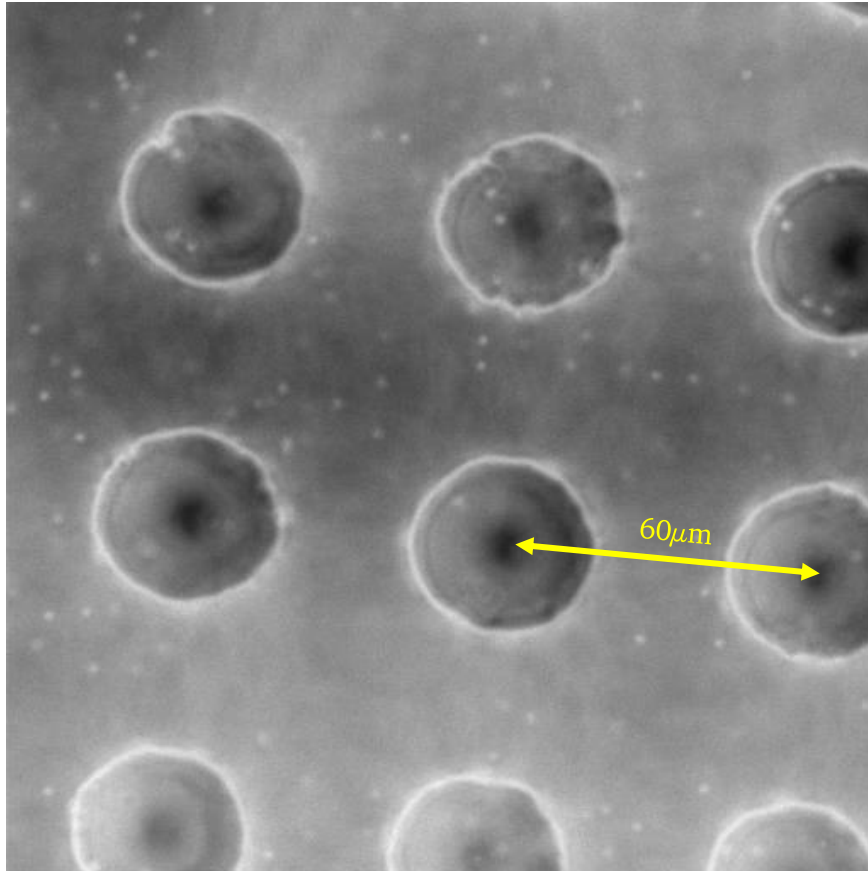


Abbildung 59: Aufsicht auf eine FAS-silanisierte SHS aus PDMS. Der Durchmesser der einzelnen Säulen beträgt $30\mu\text{m}$, der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Säulen $60\mu\text{m}$. Die hellen Punkte im Bild sind reflektierende Partikel zur PIV-Analyse der Geschwindigkeiten, Durchmesser je $1\mu\text{m}$. Der Anteil der freien Oberfläche (Cassie Zustand, Wasser-Luft Grenzfläche) an der projizierten Gesamtfläche beträgt 86%. Die Höhe der Säulen (senkrecht zur Bildebene) beträgt $30\mu\text{m}$.

3.4.3 Mikrokanal

Zur experimentellen Überprüfung und Entwicklung des erwarteten verstärkten elektroosmotischen Flusses wurde der nachfolgend beschriebene Aufbau realisiert: Zur Beobachtung des Flusses wurde ein inverses Konfokalmikroskop verwendet. Daher wurde als Grundplatte für den Versuch ein großer gläserner Objektträger verwendet. Auf diesen wurde nun mit mehreren Schichten doppelseitigen Klebebands (Tesa® Doppelband, Produktnummer 05338) eine etwa $500\mu\text{m}$ dicke massive Polymerschicht aufgetragen. In diese wurde anschließend mittig ein etwa 3 mm breiter Kanal von ca. 4 cm Länge geschnitten. In die Mitte des Kanals wurde die zuvor gefertigte SHS-Membran mit ihrer rückseitig anhaftenden Folienelektrode so aufgeklebt, dass die superhydrophobe Fläche (ca. $10\text{ mm} * 10\text{ mm}$) mittig

den Kanal verschloss. Auf die beiden Enden des Kanals wurde dann jeweils ein etwa 5 mm dicker PDMS-Block geklebt, in dessen Mitte sich als späterer Zugang für Fluide und Elektroden jeweils ein etwas größeres Loch befand (siehe Abbildung 62). Zur Abdichtung des inneren Kanals, insbesondere hin zur Folienelektrode, waren die Klebewirkung des doppelseitigen Klebefilms und die leicht anhaftende Eigenschaft von relativ frisch polymerisiertem PDMS ausreichend. Die nur kleine Zahl an Leckagen (etwa bei jedem vierten Experiment) rechtfertigte nicht die wesentliche Steigerung der Aufbauschwierigkeit durch die etwaige Verwendung von zusätzlichem Flüssigklebstoff.

Bei der Befüllung des Kanals mit Fluid kam es oft zu einem ungewollten Cassie-Wenzel Übergang durch druckgetriebenes plötzliches Vorschnellen der Benetzungsfront im hydrophoben Kanal. Um die SHS möglichst sanft zu benetzen wurde die Gegenseite (also die verwendete Glasplatte) vor Zusammenbau im Sauerstoffplasma hydrophilisiert. Dadurch benetzte das Fluid beim Befüllen zunächst durchgängig die Glaswand, und berührte bei weiterer Füllung dann erst langsam die SHS.

Eine Platzierung der SHS auf der Unterseite des Kanals, direkt über dem Mikroskopobjektiv, führt dazu, dass das Lichtsignal von Tracerpartikeln im Fluid je nach Position auf unterschiedlichen optischen Wegen verlaufen muss, nämlich abwechselnd durch die Säulen oder eben nicht. Dazwischen gibt es an den steilen Flanken der Säulen scharfe Übergänge. An jedem dieser Übergänge erhält man bei bewegten Partikeln kurze Lichtsignale, die fälschlicherweise auf eine kurze aber intensive Bewegung in die Gegenrichtung schließen lassen. Aufgrund der Vielzahl der verwendeten Säulen führt dieses Phänomen zu großen Problemen bei der Auswertung der Signale. Daher wurde die inverse Option gewählt (SHS gegenüber der Beobachtungsseite). Die Platzierung des SHS-Feldes an der Oberseite des Kanals erfordert eine Beobachtung durch das gesamte Fluidvolumen. Mit Hilfe der Konfokaltechnik und einem Objektiv mit entsprechendem Arbeitsabstand ist dies jedoch möglich. Zusätzlich vereinfacht diese Variante die Verwendung der Sekundärelektrode, da nun keine Transparenz der Elektrode mehr erforderlich ist. Daher kann einfache Aluminiumfolie als Elektrode verwendet werden, die bereits im Produktionsprozess auf der Rückseite der SHS geklebt wurde. Die aufwendige Nutzung und Produktion von passenden Elektroden aus Glas mit durchsichtiger und leitfähiger Indium-Zinn-Beschichtung entfällt dadurch. In Abbildung 61 ist ein Chip mit Mikrokanal auf dem inversen Mikroskop und angeschlossener Hochspannungsquelle abgebildet.

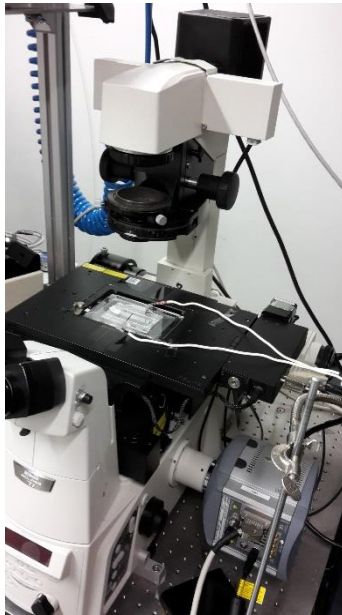


Abbildung 61: Inverses Mikroskop mit aufgelegtem Mikrofluidikchip. Die Beobachtung erfolgt von unten, die Objekte über dem beobachteten Objekt dienen einer möglichen Durchleuchtung des Objekts (Hellfeldmikroskopie).

Der so geschaffene Kanal kann durch die Löcher in den PDMS-Anschlussblöcken vorsichtig mit Fluid gefüllt werden. Nach dem Füllvorgang wurden diese offenen Löcher als Zugang für einfache Platindraht-Elektroden genutzt. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 60 und Abbildung 62 dargestellt.

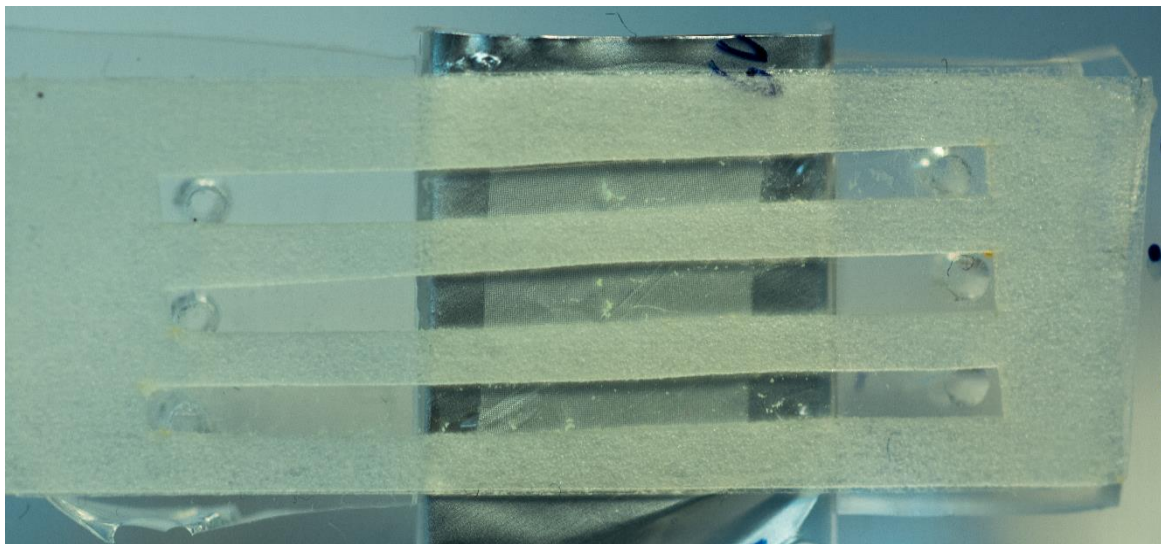


Abbildung 60: Unterseite des mikrofluidischen Chips. Die Blickrichtung entspricht der des Mikroskops. Es sind drei fluidisch voneinander getrennte Testkanäle vorhanden. Die matte, quadratische Fläche ist das Säulenfeld, dass die superhydrophoben Eigenschaften besitzt. Unmittelbar dahinter ist die Aluminiumfolie zu erkennen, die als Sekundärelektrode die Grenzflächen laden soll.

Bei aktiviertem Sekundärfeld ist eine Aufladung der Grenzfläche an der Cassie-Baxter-Oberfläche durch Bildung einer elektrischen Doppelschicht zu erwarten. Mit Hilfe des Primärfeldes sollte sich dann eine Strömung einstellen, die entlang des SHS in die eine Kanalrichtung fließt, während auf der gegenüberliegenden Seite eine Rückströmung zu erwarten ist. Auf eine einheitliche Strömung nur in eine Richtung, etwa durch Verwendung von SHS auf beiden Seiten und einen wesentlich flacheren Kanal wurde bewusst verzichtet. Eine solche Strömung würde zum Aufbau eines Gegendrucks führen, der weitere Folgen hätte. Durch die große Kreisströmung ist eine Unabhängigkeit von externen Massen- Zu- oder Abflüssen zu erwarten.

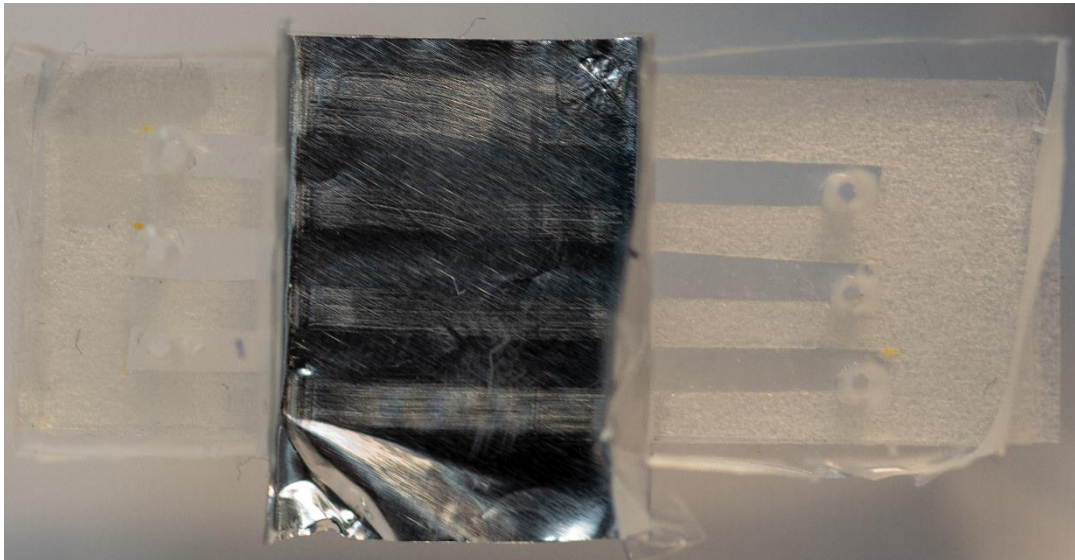


Abbildung 62: Oberseite desselben Chips wie in Abbildung 60. An der Aluminiumfolienelektrode ist die dünne PDMS-Folie erkennbar, in der sich (hier verdeckt) das superhydrophobe Säulenfeld befindet.

3.4.4 Fluid

Als Fluid für die Versuche wurde eine Mischung aus gleichen Teilen MilliQ-Wasser und schwerem Wasser (Deuteriumoxid) verwendet. Der Grund dafür ist, dass die verwendeten Tracerpartikel (Fluoromax G0100 von Thermofisher, Polystyrol, Durchmesser $1\mu\text{m}$, grüne Fluoreszenz) eine etwas höhere Dichte als reines Wasser besaßen und in diesem sedimentierten. Mit der 50%-igen Mischung konnte dies gut verhindert werden. Neben der Dichte sind die sonstigen relevanten Eigenschaften von D_2O kaum unterschiedlich zu denen des H_2O . Insbesondere die Autoprotolyse, und damit verbunden die elektrische Leitfähigkeit ist sogar etwas geringer als die von leichtem Wasser, was in der größeren Masse und damit geringeren Mobilität und Beweglichkeit der Wasserstoffatome begründet liegt [112]. Dadurch fließt beim Anlegen einer Spannung ein etwas geringerer Strom durch das schwere Wasser als durch leichtes Wasser, wodurch etwas weniger elektrische Leistung ($P_{el} = I \cdot U$) in Wärme umgewandelt wird. Durch eine geringere Temperaturänderung bleiben die experimentellen

Bedingungen länger konstant. Auch führt eine Temperaturerhöhung bei leichtem wie schwerem Wasser zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit, wodurch die Wärmeproduktion steigen würde. Daher ist eine Dämpfung dieses Verhaltens wichtig, auch wurden Versuche meist nur für kurze Zeiträume (wenige Minuten) durchgeführt, um danach eine Abkühlung auf Raumtemperatur (durch Wärmeleitung) zu ermöglichen.

Um die Strömung des Fluid mit PIV oder PTV (Particle Tracking Velocimetry; eine Variante von PIV, die auf geringere Partikelkonzentrationen spezialisiert ist [113]) nachzuvollziehen, wurden Tracerpartikel verwendet. Da diese ebenfalls ein eigenes Zeta-Potential besitzen, erfahren sie eine Bewegung im elektrischen Feld durch Elektrophorese. Diese konstante Bewegung muss von der zu beobachtenden Elektroosmose abgezogen werden. Wie in Abschnitt 3.4.5 dargestellt, entfällt diese Problematik jedoch, wenn statt einem konstanten Feld eine alternierende Spannung angelegt wird.

3.4.5 AC/DC

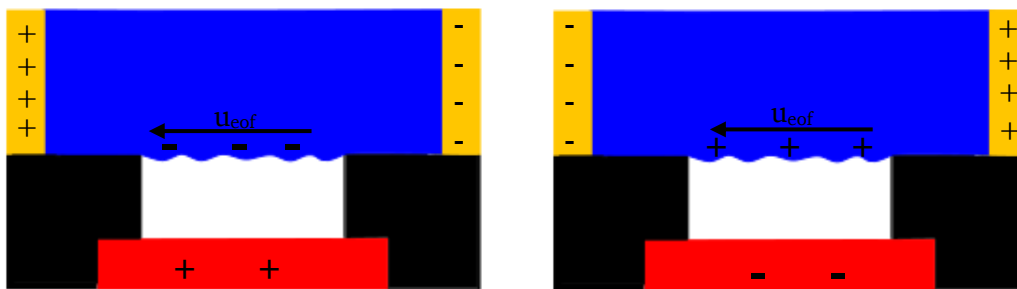


Abbildung 63: Schematische Darstellung der Grenzflächenladungsumkehr beim Einsatz von Wechselstrom und der daraus jeweils folgenden Strömungsgeschwindigkeit.

Grundsätzlich ist neben der einfachen Ansteuerung der Elektroden mit Gleichspannung auch eine Nutzung von Wechselspannung möglich, wenn hierbei die beiden Felder (Primärfeld entlang des Kanals und das Sekundärfeld an der SHS) synchronisiert werden. Dies ist in Abbildung 63 dargestellt. Voraussetzung dabei ist, dass die Elektroosmose durch die künstlich aufgeladenen Grenzflächen über die Elektroosmose durch die nativ geladenen festen Wände dominiert. Eine Elektroosmose mit Wechselfeld nur an festen Wänden führt zu einem ständigen hin und her Strömen entsprechend der Richtung des elektrischen Feldes und dadurch insgesamt zu keiner Nettobewegung. An einer durch eine Hilfselektrode geladenen Grenzfläche jedoch können synchronisierte Wechselfelder zu einer Nettobewegung führen, wobei die überlagerte EOF an der festen Wand durch das Wechselfeld keine Rolle mehr spielt. Dies ist ein klarer Vorteil gegenüber dem Einsatz von Gleichspannung, da hier ständig eine Grundströmung durch die EOF der Wand vorherrscht. Ein klarer Nachteil des Einsatzes von Wechselfeldern ist, dass die Stabilität der Grenzfläche gegen einen Cassie-Wenzel-Übergang durch die schwingende

Belastung (Maxwell Spannung) deutlich geringer ist als bei einer konstanten, gleichbleibenden Belastung.

Dabei ist die Frequenz des anliegenden Wechselstroms maximal so hoch zu wählen, dass der Aufbau der elektrischen Doppelschicht und das Einsetzen der Strömung (deutlich) schneller vonstattengehen als der erneute Wechsel der Feldrichtung. Bei einer Wasser-Luft Grenzfläche dauert der Aufbau der Schicht etwa im Bereich von wenigen Hundert Mikrosekunden [114] abhängig von der angelegten Spannung und der Reinheit des Wassers. Damit wäre eine maximale Frequenz von über 1kHz möglich.

3.5 Beobachtungen

3.5.1 Cassie-Wenzel Übergang

Bei der Durchführung des Experiments zeigte sich zunächst ein sehr schnelles weitgehendes Einbrechen der Grenzflächen vom Cassie-Baxter Zustand in den Wenzel-Zustand. Dies erklärt sich recht einfach durch die Anziehung der Grenzfläche hin zum Bereich höherer Feldstärke aufgrund der Maxwellspannung. Da die Normalkomponente der elektrischen Flussdichte D von einer Seite der Grenzfläche auf die andere konstant bleibt, und die elektrische Permittivität von wässrigen Flüssigkeiten deutlich größer ist als die von Luft, steigt die elektrische Feldstärke entsprechend

$$D = \epsilon \cdot E$$

$$D_{H_2O} = D_{air}$$

$$E_{air} = E_{H_2O} \cdot \frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_{air}} \approx E_{H_2O} \cdot \frac{82}{1}$$

sprunghaft um den Faktor von etwa 82 an. Dies bewirkt eine starke Maxwellspannung. Die Richtung dieser Kraft ist vom Medium mit der höheren Permittivität (hier: Wasser) zum Medium mit der niedrigeren Permittivität (hier: Luft), d.h. die Kraft zieht die Grenzfläche in das Luftpolster des Cassie-Zustandes hinein und verdrängt die Luft. Bei ausreichend hoher angelegter Potentialdifferenz (die das elektrische Feld erzeugt) führt das schnell zum Einbrechen der Grenzfläche bis zum Kontakt des Wassers mit dem festen Boden der Kavitäten, in denen sich zuvor das Cassie-Gaspolster befand.

In den Senken zwischen den Säulen des superhydrophoben Säulenfeldes konnte oft eine Tropfenbildung beobachtet werden. Da angenommen werden kann, dass das (kleine) Luftpolster des Cassie-Zustandes durch die allgegenwärtige Verdunstung des Fluids mit Wasser gesättigt war, handelt es sich hier wohl um Kondensation an der (relativ zum elektrisch aufgeheizten Fluid) minimal kühleren Kanalwand. Es konnte beobachtet werden, dass diese

Tropfen stetig gewachsen sind. Sobald es einen Kontakt zwischen den Tropfen und der Hauptgrenzfläche gab, ist diese in den Wenzel Zustand zusammengebrochen. In Abbildung 64 sind solche Tropfen zwischen den Säulen sichtbar.

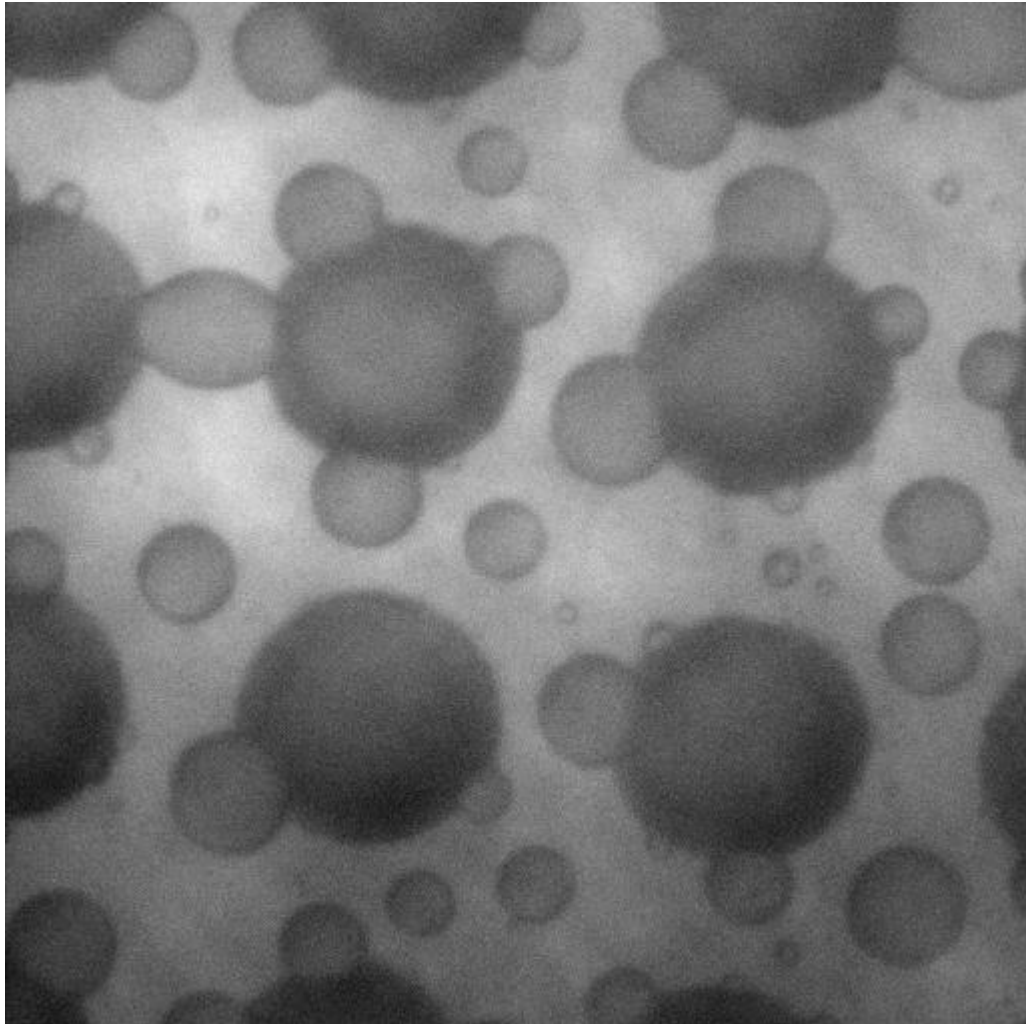


Abbildung 64: Kondensattropfen am Boden des SHS-Säulenfeldes (Cassie-Zusatand).

Um diesem Phänomen entgegenzuwirken, wurde die flächige Sekundärelektrode temporär so angeschlossen, dass Strom durch sie hindurch fließen konnte. Mit der dadurch entstehenden Wärme konnten die gebildeten Tropfen verdunstet werden. Eine vollständige flächige Regeneration vom Wenzel- zurück zum Cassie-Zustand durch Verdunstung wie in [115] und [116] gelang jedoch nicht, da es bei entsprechenden Versuchen zum Wachsen einer Gasblase aus der Säulenfläche in das Bulkvolumen des Kanals hinein kam, statt zu einer Ausbreitung der Gasphase zwischen den Säulen.

Leider bietet das ständige „Wegheizen“ auftretender Kondensattropfen keine Lösung zur Verhinderung eines Cassie-Wenzel Übergangs durch Kondensation, denn die ins System eingetragene Wärme führt zu einer stärkeren Verdunstung, wodurch nach Abschalten der Heizung sofort ein erneutes, beschleunigtes Tropfenwachstum einsetzt. Bei dauerhaftem

Heizen des Kanals würde irgendwann das gesamte Fluidinventar verdunsten. Die Möglichkeit, den Kanal von der anderen (des SHS abgewandten) Seite, also die Seite, durch die die Beobachtung stattfindet, zu kühlen, wurde in Betracht gezogen, aber wegen der diversen zu erwartenden Schwierigkeiten (dauerhafter Temperaturgradient im Kanal, thermische Marangoniströmung, Dichtigkeiten, noch mehr Peripherieanbauten an einen winzigen Kanal,...) nicht durchgeführt.

3.5.2 Strömung

Die beobachtete Strömung über der SHS entsprach nicht den Erwartungen.

Bei aktiver Primär- und Sekundärelektrode bilden sich nahezu instantan (Anlaufzeit unter einer Sekunde) gegenläufige Strömungen. Auf einem sehr schmalen Randgebiet der Cassie-Gebiete zeigten diese in die erwartete Richtung, jedoch zeigte sich auf den „freien“ Gebieten der Grenzflächen sehr starke umgekehrte Strömungen. Meist waren die Strömungen zudem instationär, was eine auswertbare Vermessung verhinderte. In Abbildung 65 und in Abbildung 66 ist eine beispielhafte Strömung dargestellt. Das Substrat besteht hierbei nicht aus Säulen, sondern aus langen Rillen entlang der (erwarteten) Flussrichtung. Die Rillen haben gegenüber Säulen den Vorteil, dass sie in Strömungsrichtung konstante Randbedingungen bieten, wohingegen sich bei Säulen stets Säulen und nicht-Säulen abwechseln. Daher wurden für einige grundlegende Untersuchungen Oberflächen mit Rillenmuster verwendet, um ein einfacheres System als die Säulenfelder zu erhalten. Für das beabsichtigte Projektziel (möglichst hohe EOF Geschwindigkeit) sind sie jedoch nicht geeignet, da sie bei gleicher Stabilität gegen einen Cassi-Wenzel-Übergang mit 50 % einen wesentlich geringeren Grenzflächenanteil haben als die Säulenfelder (typischerweise 86 %). Materialien, Fertigung etc. der SHS sind identisch mit den zuvor beschriebenen Säulenfeldern.

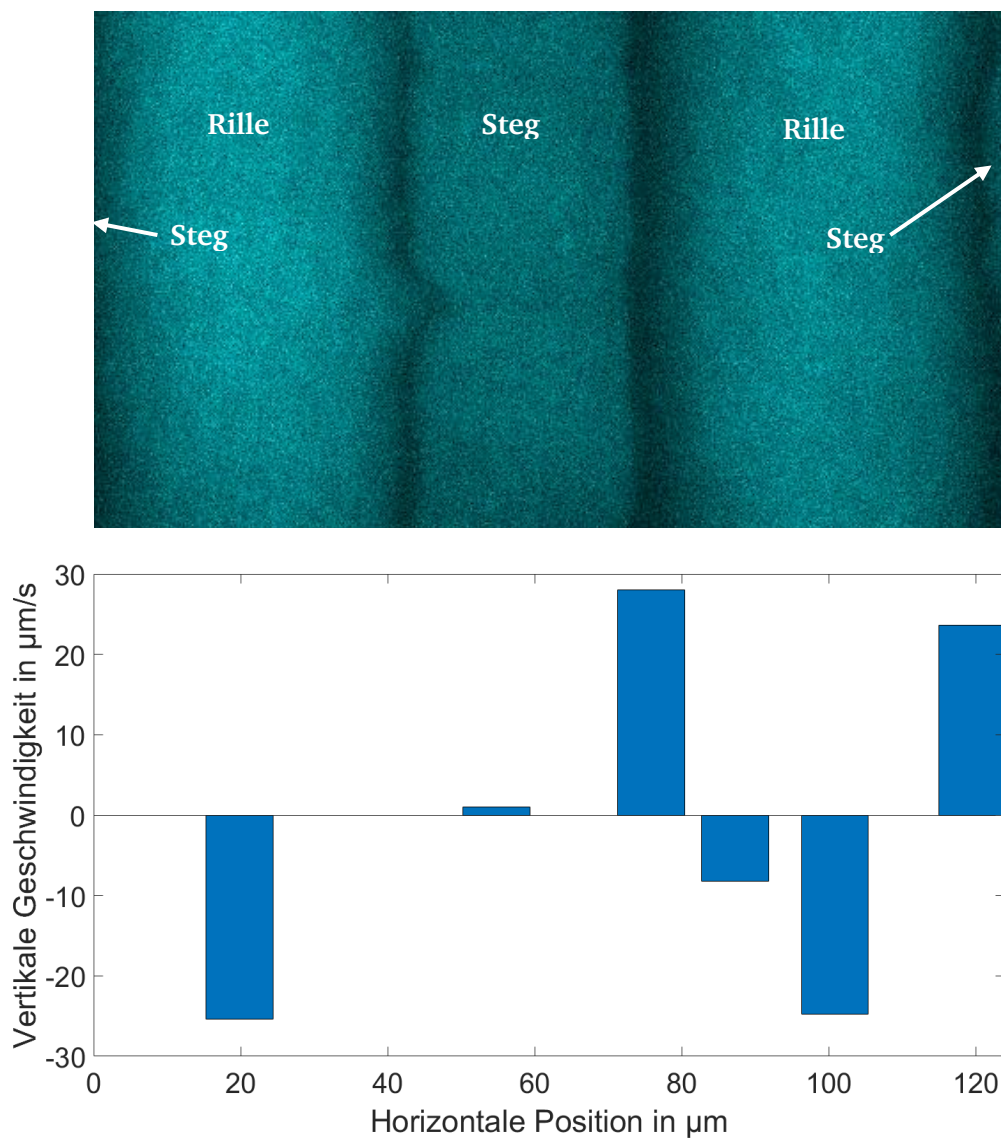


Abbildung 65: Oben: Ausschnitt der superhydrophoben Rillenoberfläche. Die Breite des Bildes beträgt 124 µm. Die horizontalen Abmessungen und Positionen dieser Aufnahme stimmen mit denen des Auswertungsdiagramms darunter überein. In der Mitte des Bildes befindet sich ein Steg zwischen zwei Rillen (links und rechts). In den Rillen herrscht ein Cassi-Baxter Zustand. Im Experiment liegt eine Wechselspannung an (20 Hz, 100 V), wobei der alternierende Pol „unten“ und die Erdung im Bild „oben“ positioniert ist. Die Gate-Elektrode wird synchron mit -1000 V beaufschlagt, d.h. wenn „unten“ ein positives Potential anliegt, ist die Gate-Elektrode negativ geladen, wodurch an der Grenzfläche positive Ladungen erzeugt werden. Auf der Grenzfläche, d.h. auf den Rillen müsste sich eine Strömung nach oben einstellen. Statt dessen gibt es auf der Breite der Rille eine deutliche Strömung nach unten, nur im sehr schmalen Übergangsbereich zwischen Rille und Steg gibt es ein sehr schmales, sehr schnelles Strömungsband nach oben.

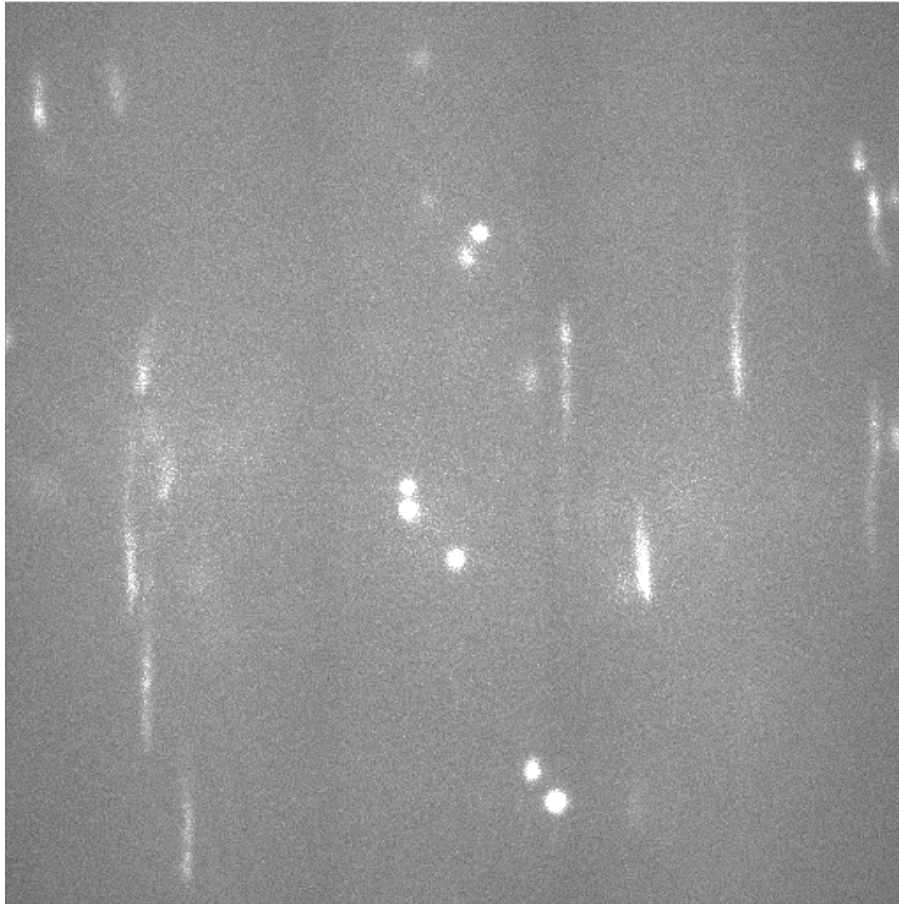


Abbildung 66: Bahnlinien der Partikel derselben Aufnahmen wie in Abbildung 65. Es wurden 15 Bilder übereinandergelegt, bei 75 ms pro Aufnahme ergibt sich so eine zeitliche Länge der Linien von 1,125 s.

Durch Verdunstung und Rekondensation aus der Flüssigphase an den Boden des SHS-Säulenfeldes bildeten sich dort bei einigen Experimenten kleine Tropfen, die nicht in Kontakt mit dem Hauptflüssigkeitsvolumen standen. Daraufhin bildeten sich über diesen Tropfen im Hauptfluid kleine, schnelle Dipolströmungen. Vermutlich kann man diesen Effekt damit erklären, dass aufgrund der höheren elektrischen Permittivität des Wassers dieser Tropfen relativ zur umgebenden Luft diese Tropfen wie Linsen auf das elektrische Feld wirkten und so für eine höhere Feldstärke zwischen ihnen und der Hauptgrenzfläche sorgten. Durch das lokal stärkere Feld konnte dort –wie von [106] vorhergesagt– eine stärkere Aufladung der Grenzfläche entstehen, was zu einer lokalen elektroosmotischen Geschwindigkeitssteigerung führt. Der charakteristische Dipol bildet sich durch eine Rückströmung, die aus der Massenerhaltung folgen muss. Die beschriebenen Kondensattropfen sind jedoch nur kurze Zeit vorhanden, da sie schnell weiter wachsen. Bei Kontakt mit der Hauptgrenzfläche kollabiert der Cassie-Zustand zum Wenzel-Zustand (wie in Abschnitt 3.5.1 näher beschrieben), womit auch keine „aEOF“ mehr möglich ist.

3.6 Erklärungsansatz & Ergebnis

In [117] wird beschrieben, wie –in Experimenten und übereinstimmend einer Simulation– oberflächenaktive Stoffe („Surfactants“) sich an einer SHS-Grenzfläche anlagern. Die Untersuchungen sind im Folgenden wiedergegeben:

Es wird ein Mikrokanal untersucht, in dem es (wie im hier vorliegenden Fall) eine innere superhydrophobe Oberfläche im Cassie-Zustand gibt. Der Herstellungsprozess ist dem unseren ähnlich. Wird nun durch diesen Kanal eine Flüssigkeit gepumpt, so erwartet man, dass der Strömungswiderstand wesentlich geringer ausfällt, als bei einem gleichgroßen Kanal mit festen Wänden. Der Grund dafür liegt darin, dass an einer freien Oberfläche ein „free slip“, also eine beliebige Bewegung ohne Wandhaftbedingung angenommen wird. In der genannten Untersuchung wird jedoch keine entsprechende Reduktion beobachtet.

Es wird angenommen, dass sich Surfactants aus Verunreinigungen an der Grenzfläche anlagern. Durch die extern verursachte Strömung (egal ob durch eine externe Druckdifferenz oder durch Elektroosmose) werden diese Surfactants nun in Strömungsrichtung auf der Grenzfläche zusammengeschoben (siehe Abbildung 67). Dadurch bildet sich ein Gradient in der Grenzflächenspannung zwischen dem surfactantarmen Bereich und dem hochverdichteten Bereich. Das führt zu einer Marangoniströmung, die von dem Bereich mit vielen, die Oberflächenspannung verringernden Surfactants hin zum relativ sauberen Bereich, und damit entgegen der Richtung der ursprünglichen Strömung.

In Simulationen wurde ermittelt, dass dieser Effekt bereits ab einer extrem geringen Konzentration von SDS (Natriumlaurylsulfat; ein Standard-Tensid bzw. Surfactant) von etwa $10^{-5} - 10^{-4}$ mM einsetzt. Obwohl die dortigen Experimente unter strengsten Reinraumbedingungen durchgeführt wurden, wurden die simulierten Phänomene weiterhin beobachtet. Daher wird gefolgert, dass die in der realen Umwelt immanenten Verunreinigungen, die oft oberflächenaktiv sind, selbst unter Reinraumbedingungen noch in ausreichender Menge auftreten, um wie beschrieben zu wirken.

Die Beobachtungen der Untersuchungen von [117] decken sich mit den im hier vorliegenden Experiment gemachten. Um zu validieren, ob es sich auch bei unseren gegenläufigen Strömungen um Marangoni-Rückströmungen durch Surfactantverunreinigungen handelt, wurde ein einfaches Experiment durchgeführt: In einem Versuch wurde das verwendete Fluid massiv mit SDS versetzt (Konzentration 0,1 mM). Diese Konzentration liegt um etwa drei Größenordnungen über derjenigen, ab der bei [117] eine wesentliche Abweichung vom free-slip Verhalten festgestellt wird. Eine solche Menge an oberflächenaktive Substanzen müsste also starken Einfluss auf Oberflächeneffekte haben. Es zeigte sich jedoch kein nennenswerter

Unterschied in den Strömungsmustern und –Geschwindigkeiten im Vergleich mit der vermeintlich sauberen Durchführung. Daher wird gefolgert, dass die beobachteten Rückströmungen auf den Grenzflächen wie zuvor beschrieben durch strömungsinduzierte Konzentrationsgradienten von Surfactant-Anlagerungen an den Grenzflächen des Cassie-Baxter Benetzungszustandes verursacht werden.

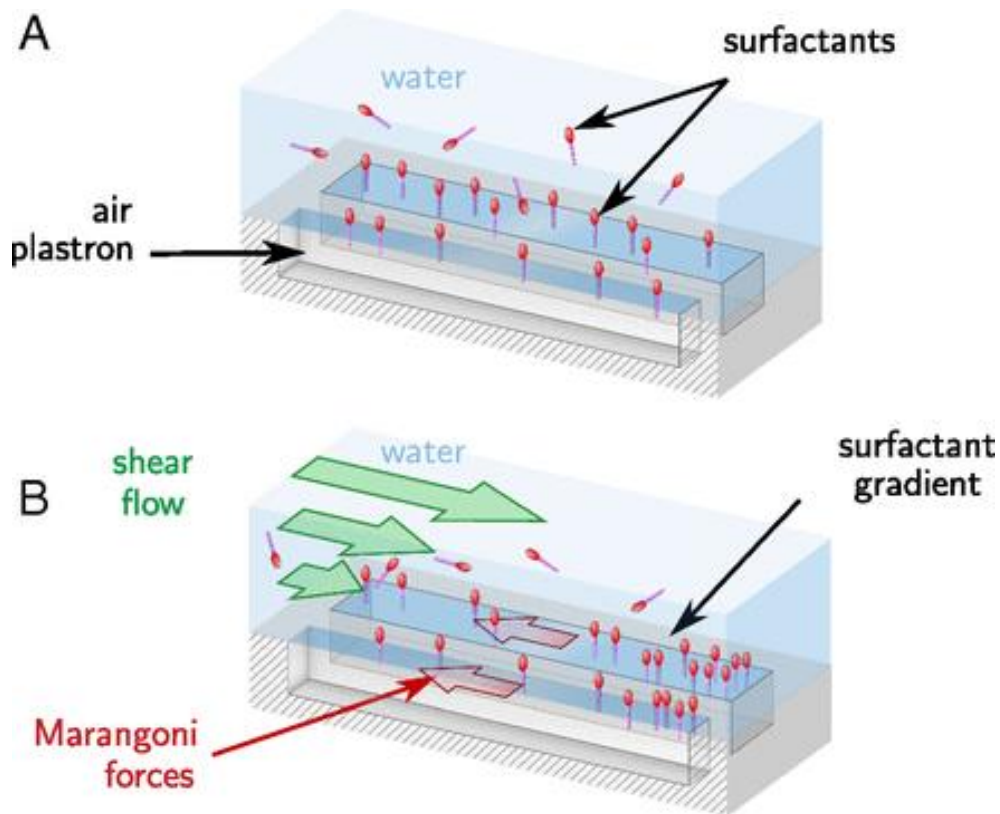


Abbildung 67: Der modellhafte Mechanismus der vermuteten Surfactantströmung. A: Ursprungszustand im Cassie-Zustand, keine Strömung. B: Eine initiale Strömung über der Luft-Wasser Grenzfläche schiebt Surfactants am Ende der Grenzfläche zusammen. Die verdichteten Surfactants senken lokal die Grenzflächenspannung, was zu einer Marangonispännung auf der Grenzfläche in Richtung der größeren Oberflächenspannung führt, was in einer Marangoniströmung resultiert. Abbildung aus [117].

Diese Verunreinigungen finden sich überall [118]. Auch alle eingesetzten Kunststoffe mit Fluidkontakt, wie etwa die Kanäle selbst, können geringe Mengen verschiedener Moleküle emittieren, von denen viele reduzierend auf die Luft-Wasser Grenzflächenspannung wirken. Daher ist es nicht realistisch möglich, eine Arbeitsumgebung zu schaffen, in der die beschriebenen Verunreinigungen nicht auftreten. Da die Surfactants sich immer in Strömungsrichtung am „Ende“ einer freien Oberfläche anstauen, müsste man, um den Rückströmungseffekt zu vermeiden, eine Oberfläche schaffen, deren Cassie-Baxter Gaskissen wesentlich weiter reicht als der Bereich der (gewollten) Strömung. Für eine Pumpe, deren Entwicklung das Ziel dieses Projekts war, ist dies ohne weiteres nicht möglich.

Daher wird dieses Projekt mit der derzeitigen Zielstellung nicht fortgesetzt.

Alternative Anwendungen des verbesserten elektroosmotischen Flusses bestehen etwa in der Entwicklung von mikrofluidischen Mischern. Dabei wird unter einer (relativ) großen superhydrophoben Oberfläche entweder eine einzelne oder ein Muster aus mehreren, einzeln ansteuerbaren Sekundärelektroden platziert. Diese können bei Aktivierung jeweils lokal zu Vortex- oder Dipolströmungen führen und dadurch sehr gut gesteuert Mischvorgänge durchführen. Diese Anwendung wird im GIF Projekt „Electroosmotic control of flow patterns on superhydrophobic surfaces“ untersucht, in Abbildung 68 ist das Schema eines solchen lokalen Wirbels dargestellt. Grundsätzlich wurden lokale Strömungsdipole auch im vorliegenden Projekt beobachtet, wie im Abschnitt 3.5.2 beschrieben. Jedoch waren diese ungeplant und vor allem unkontrollierbar.

3.7 Fazit aEOF

In diesem Teil der Arbeit wurden Experimente durchgeführt, in denen die theoretischen Ergebnisse aus [106] verwendet werden sollten. Es handelt sich dabei um eine Methode, um die Strömungsgeschwindigkeit eines elektroosmotischen Antriebs massiv zu erhöhen. Dies sollte durch den Einsatz einer sekundären Elektrode zur Einbringung zusätzlicher Ladungen im Wandbereich des Fluids, und durch die Schaffung einer Luft-Wasser-Grenzfläche statt einer festen Wand zur Verringerung des Wandreibungswiderstandes geschehen.

Zusammenfassend zeigen die Experimente, dass der theoretisch hergeleitete Mechanismus zur Steigerung der elektroosmotischen Geschwindigkeit zwar lokal zu funktionieren scheint, jedoch ein neuer, zuvor nicht betrachteter Grenzflächeneffekt eine großflächige Nutzung als Antrieb über die gesamte Grenzfläche hinweg verhindert. Das in der Literatur kürzlich bereits für verwandte Anwendungen beschriebene Phänomen wird durch oberflächenaktive Substanzen in Verunreinigungen erzeugt, wobei die für einen Effekt nötigen Konzentrationen so minimal sind, dass auch eine Arbeit im Reinraum ihre Existenz nicht verhindern kann. Die Entwicklung einer Anwendung für andere Nutzer in realen Umgebungen (z.B. im Bereich der Diagnostik von medizinischen Proben) erfordert aber gerade eine gewisse Toleranz gegen solche Störgrößen, die im realen Betrieb stets auftreten. Daher erscheint es nicht möglich, mit der beschriebenen Technologie ein als Pumpe anwendbares Produkt zu entwickeln.

Nichtsdestotrotz erscheint eine Anwendung des aEOF-Effekts im lokalen Bereich erfolgversprechend. Mit entscheidend für den Erfolg ist dabei, dass der gewünschte Effekt sich auf einen Bereich fern der Ränder der Grenzfläche beschränkt, sodass es zu keinen relevanten Aufstauungen von oberflächenaktiven Substanzen kommt. Insbesondere ein Einsatz als sehr effektiver, gezielt zuschaltbarer Mischer ist möglich, die dazu nötigen Strömungen wurden

bereits in diesem Projekt (ungeplant) erzeugt. Für die weitere Entwicklung dieser Anwendung wird auf das Projekt „Electroosmotic control of flow patterns on superhydrophobic surfaces“ der German-Israeli-Foundation verwiesen.

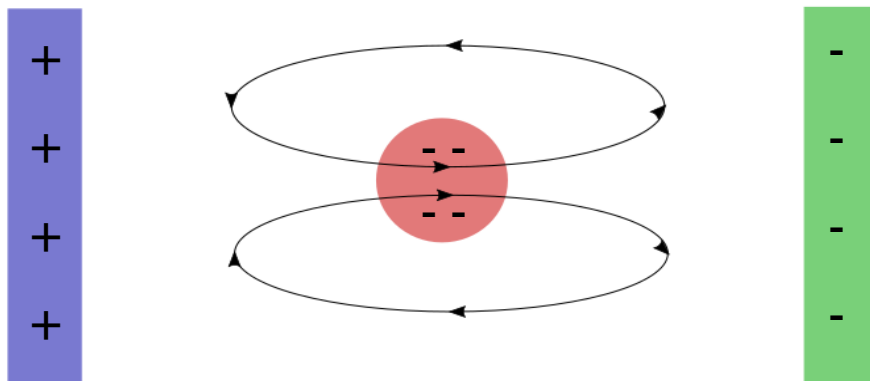


Abbildung 68: Aufsicht-Schema einer Dipol-Strömung über einer superhydrophoben Oberfläche im Cassie-Baxter-Benetzungszustand. Der rote Kreis stellt die negativ geladene Gate-Elektrode dar, die blaue und grüne Elektrode liefern das primäre Feld. Die schwarzen Linien sind Stromlinien. Werden Primär- und Gate-Elektroden synchronisiert mit Wechselspannung beaufschlagt, so ist der induzierte elektroosmotische Fluss die einzige verbleibende Strömung. Durch die geringe Ausdehnung der Gate-Elektrode dient die aEOF-Strömung auf ihr als Antrieb einer Dipolströmung. Gate-Elektrodengrößen von unter einem Millimeter sind praktikabel, bei Kanallängen und -Breiten (Primärelektrodenabstand) von über einem Zentimeter.

4 Abschlussfazit und Zusammenfassung

Die zwei Teile dieser Arbeit behandeln die experimentellen Untersuchungen zweier verschiedener elektrisch angetriebener Transportprozesse für wässrige Fluide. Im ersten Teil wurde dabei eine Methode entwickelt und untersucht, um wässrige Tropfen mit Hilfe von elektrischen Feldern auf hydrophoben Oberflächen kontrolliert zu bewegen. Der zweite Teil handelt von der Umsetzung einer Methode, mit der die Geschwindigkeiten elektroosmotischer Flüsse massiv gesteigert werden können. Im Folgenden wird eine abschließende Zusammenfassung der Resultate gegeben.

Im ersten Teil wurde zunächst als Mechanismus zur Krafterzeugung zum Tropfentransport die Dielektrophorese ausgewählt. Sie ermöglicht es, eine elektrische Kraft auf Grenzflächen auszuüben, ohne dass es dabei einen direkten Kontakt mit einer Elektrode zum Tropfen geben muss. Dazu wurde eine stabförmige Elektrode über einem flachen, geerdeten Substrat platziert, sodass ein inhomogenes, räumlich variables elektrisches Feld zwischen Elektrode und Substrat entstand. Ein auf diesem Substrat platzierter Tropfen muss zur Kraftübertragung durch Dielektrophorese, anders als etwa beim Elektrowetting, nicht kontaktiert werden. Dies kann bei einer zukünftigen Anwendung, beispielsweise als Transportvehikel für Partikel, biologische oder biochemische Systeme, von Vorteil sein. Für die beschriebene Konfiguration konnte auch eine analytische Näherungslösung für die wirkende Kraft ermittelt werden.

Damit die so erzeugte Kraft in eine Bewegung umgesetzt werden kann, ist eine passende Oberfläche nötig, auf der der Tropfen aufsitzt und dabei nicht anhaftet. Hierfür wurden zunächst unterschiedliche superhydrophobe Oberflächen hergestellt und untersucht, auf denen schwerkraftgetriebene Tropfen gut abrollen können. Aufgrund der Eigenschaften der Dielektrophorese sind diese mikrostrukturierten Oberflächen jedoch nicht nutzbar, da durch die wirkenden elektrischen Kräfte der auf superhydrophoben Oberflächen vorherrschende Benetzungszustand schnell vom Cassie-Baxter- zum Wenzel-Zustand kollabiert und so ein leichtes Abrollen der Tropfen verhindert. Nach den Versuchen mit verschiedenen superhydrophoben Oberflächen wurden auch mit Silikonöl imprägnierte Oberflächen hergestellt und getestet. Diese hydrophoben Oberflächen sind, anders als superhydrophobe Oberflächen, glatt und eben. Die schlechte Anhaftung und damit das gute Abrollen von Wassertropfen beruht nicht auf von Mikrorauheiten gestützten Luftpolstern (wie beim Cassie-Baxter Zustand auf superhydrophoben Oberflächen), sondern auf einem stabilen, nur wenige Mikrometer dicken Ölfilm zwischen festem Substrat und Wassertropfen. Die Stabilität des Films wird gewährleistet durch eine chemische Veränderung der Substratoberfläche. Dazu wurden Silikonölmoleküle thermisch an die Hydroxylgruppen der Metallsubstratoberfläche kovalent

angebunden. Auch ein Verfahren über eine Silananbindung per chemischer Dampfphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition) wurde erfolgreich getestet.

Mit den so hergestellten Oberflächen konnte das Ziel der gesteuerten Tropfenbewegung erreicht werden. Die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeitsverläufe (in Abhängigkeit vom Abstand zur Elektrode) war außerordentlich gut. Das Verfahren ist zudem sehr robust gegen Verunreinigungen und andere Störungen.

Um die wirkenden Kräfte vermessen zu können, wurde ein indirektes Verfahren gewählt: Es wurden Abrollversuche mit denselben Substraten wie beim elektrischen Hauptversuch auf schiefen Ebenen durchgeführt. Die aus Neigungswinkel und Tropfenmasse bekannte Antriebskraft wurde mit der erzielten Geschwindigkeit korreliert, wobei die Messwerte in guter Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen stehen. Anschließend wurden mit Hilfe der so gewonnenen Kalibrierungskurven die elektrischen Kräfte im Experiment ermittelt.

Zur Validierung der angenommenen Wirkungsmechanismen der Bewegung wurden zusätzlich zu den Experimenten auch Finite-Elemente Simulationen durchgeführt. Dabei wurden die Verformung der Tropfen und die auf sie wirkende Kraft aus den Experimenten hervorragend reproduziert. Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass es sich bei dem angewandten Mechanismus tatsächlich um Dielektrophorese handelt, und nicht um einen anderen denkbaren Mechanismus.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse des Versuchs vorgestellt, die Wirkung elektroosmotischer Pumpen zu verbessern. Dazu sollte ein in Vorgängerarbeiten auf theoretischer Basis entwickelter Mechanismus genutzt, untersucht und zur Anwendung gebracht werden. Dieser basiert auf der elektrischen Aufladung der Luft-Wasser-Grenzfläche superhydrophober Oberflächen im Cassie-Baxter-Benetzungszustand. Durch die Aufladung kann an diesen Grenzflächen Elektroosmose betrieben werden, ohne dass dabei die sonst bei Strömungen an festen Wänden auftretende Wandhaftbedingung auf die Strömung bremsend wirkt.

Es wurden hierzu zwei Versuchsstände realisiert. Im ersten sollte die Strömung über der superhydrophoben Oberfläche möglichst frei von möglichen Störeffekten anderer Kanalwände o.Ä. sein. Daher wurde ein relativ großer, nach oben offener Strömungskanal mit einem Strömungsquerschnitt von etwa zwei Quadratzentimetern hergestellt. Die Beobachtung und Vermessung der erwarteten Strömung sollte mittels Particle Image Velocimetry erfolgen. Dazu wurde von oben ein Lichtschnitt längs in dem Kanal erzeugt, die Beobachtung erfolgte durch ein seitlich in die Wand eingefügtes Fenster. Die superhydrophobe Oberfläche, an deren Cassie-

Baxter-Grenzfläche die verbesserte elektroosmotische Strömung generiert werden sollte, wurde am Boden des Kanals platziert, mit einer flächigen Hochspannungselektrode darunter.

Als superhydrophobe Oberfläche wurden Mikrosäulenmuster aus starrem SU-8 Lack und flexiblem Polydimethylsiloxan getestet, die jeweils durch chemische Dampfphasenabscheidung mit fluorierten Alkylsilanen hydrophobisiert worden waren.

Es zeigte sich, dass die generierten Strömungen nicht den Erwartungen entsprachen. Unabhängig davon, ob eine superhydrophobe Oberfläche und eine Sekundärelektrode verwendet wurden oder nicht, und auch unabhängig von anderen experimentellen Parametern, wie der verwendeten Primärspannung und der Kanalgeometrie, war die erzeugte Strömung unvorhersagbar instationär.

In der Folge wurde ein weiterer Teststand gebaut, bei dem die verbesserte Elektroosmose in einem Mikrokanal (typische Dicke $500\text{ }\mu\text{m}$) stattfinden sollte. Die superhydrophoben Oberflächen wurden auf die gleiche Art hergestellt wie oben für den größeren Kanal beschrieben, die Beobachtung erfolgte nun mittels Mikro-PIV durch den Kanalboden hindurch. Der Antrieb der elektroosmotischen Strömung erfolgte nun neben der bisherigen Gleichspannung auch mit Wechselspannung, was den Offset in den Messungen durch Elektroosmose an den festen Wänden sowie die Elektrophorese der Tracerpartikel minimierte.

Es zeigte sich, dass der gesuchte Effekt der verbesserten Elektroosmose an geladenen Luft-Wasser-Grenzflächen kurz sichtbar gemacht werden kann, jedoch bereits nach kurzer Zeit (abhängig vom experimentellen Setup meist unter einer Sekunde) von einem anderen, bisher nicht beachteten Effekt überdeckt wird: Von der Strömung entlang der Grenzfläche werden auf dieser Grenzfläche oberflächenaktive Substanzen in Richtung der Strömung verschoben. An der Begrenzung der Grenzfläche werden diese Substanzen, deren Auftreten sich auch unter Laborbedingungen nicht vermeiden lässt, aufkonzentriert. Da sie die Grenzflächenspannung lokal verringern, bildet sich so ein Grenzflächenspannungsgradient, der eine der Elektroosmose entgegenwirkende Marangoniströmung erzeugt. Dies führt zu einem nicht unidirektionalen mikroskopischen Strömungsfeld, wodurch sich keine wesentliche makroskopische Strömung einstellt. Diese Beobachtungen decken sich mit neuen Veröffentlichungen anderer Forschergruppen.



Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Links: Interaktion von Molekülen mit anderen Molekülen ihrer jeweiligen Phase (schwarz bzw. weiß). Durch das Fehlen kompatibler Moleküle auf der jeweils anderen Seite der Grenzfläche (gestrichelte Linie) können die Teilchen an der Grenzfläche nicht (bzw. nicht so gut) in Richtung der anderen Phase wechselwirken. Dadurch kommt es in Summe zu einer ins jeweilige Phaseninnere gerichteten Kraft. Rechts: Schema der zur Vergrößerung der Fläche benötigten Grenzflächenkraft (großer Pfeil) als Summation der Grenzflächenspannung über der Grenzfläche (kleine Pfeile). Handelt es sich dabei um einen Film (z.B. Seifenblase zwischen zwei Drähten) so wirkt die doppelte Kraft (Vorder- und Rückseite) 16
- Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Tropfen auf einer Oberfläche mit Kontaktwinkel θ und den jeweiligen Grenz-/Oberflächenspannungen σ_{ij} zwischen Substrat (solid), Tropfen (liquid) und Fluidphase (gas). 17
- Abbildung 3: Schematische Darstellung des klassischen Elektrowettings. Gelb: Elektrode. Braun: Isolierschicht (Dielektrikum). Blau: Flüssigkeit. Links: Spannungsfreier Zustand, der Tropfen ist elektroneutral. Rechts: Mit aktivierter Spannung enthält der Tropfen zusätzliche Ladungen, die zusammen mit den Gegenladungen in der Substratelektrode eine (geladene) Kapazität bilden. Die gegenseitige Anziehung der Ladungen führt zur Verformung des Tropfens. 20
- Abbildung 4: Schematische Illustrierung der Interaktion zwischen einer SAW und einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat. Die SAW breitet sich an der Feststoffoberfläche von der Luftseite (links) zur flüssig-fest Oberfläche (rechts) aus. Ab dem Übergang in den Flüssigkeitsbereich wird eine Longitudinalwelle unter dem Winkel Φ_R ins Fluid abgestrahlt, die eine Kraft auf die Flüssigkeit ausübt und somit letztlich zu einer Bewegung führen kann. Abbildung aus [7]. 25
- Abbildung 5: Links: Versuchsschema mit allen relevanten geometrischen Größen. H ist der Abstand vom Mittelpunkt der Elektrode zur Substratoberfläche, h der messtechnisch besser zu erfassende Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und Substrat. $H = h + R$. Rechts: Prinzip der Spiegelelektrode. Die obere (schwarze) Elektrode mit einem Potential $+\Delta\phi$ und die untere (graue) Elektrode mit einem Potential $-\Delta\phi$ ergeben zusammen ein Feld, dessen obere Hälfte dem Feld zwischen oberer Elektrode und der horizontalen Erdung ($\phi = 0$) entspricht. 26
- Abbildung 6: Links: Prinzip der Superposition zweier elektrischer Felder. Die blaue (positiv) und die rote (negativ) Elektrode wirken jeweils mit punktladungsartigen Radialfeldern auf den Testpartikel (schwarz). Die resultierende rote und blaue Kraft addieren sich zu dem schwarz gestrichelten Summenvektor. Die unterschiedlichen Richtungen der Kräfte und Feldlinien resultieren aus den unterschiedlichen Ladungen. Rechts: Polarisierung eines Tropfens im homogenen externen E-Feld (schwarze Pfeilspitzen) durch Bildung eines inneren Gegenfeldes (weiße Pfeilspitzen). 27
- Abbildung 7: Verlauf der Horizontalkomponente der dielektrophoretischen Kraft in Abhängigkeit vom horizontalen Abstand zur Elektrode. Die Kräfte sind negativ, da sie zur Elektrode, entgegen der definierten Richtung von x wirken. Die Darstellung erfolgt hier

und in allen folgenden Diagrammen zur angenehmeren Wahrnehmung umgedreht. Die verwendeten Parameter sind: $\Delta\phi = 4,2 \text{ kV}$, $V_d = 10 \mu\text{l}$, $R = 2 \text{ mm}$, $h = 4 \text{ mm}$ 29

Abbildung 8: Schematische Darstellung des Aufbaus. Die Elektrode (grau) ist ein Metallstab mit definiertem Radius R . Das geerdete Substrat kann seitlich bewegt werden, der vertikale Abstand zwischen Elektrode und Substrat ist einstellbar. Als Oberfläche ist hier eine LIS dargestellt, wobei „1“ in dem vergrößerten Ausschnitt die aufgesputterte Aluminiumschicht symbolisiert, während „2“ eine kovalent gebundene Siloxan-Monolayer zur Manipulation der Benetzungseigenschaften ist. In Abbildung 11 ist auch ein Foto des Aufbaus abgebildet..... 30

Abbildung 9: Qualitative Darstellung eines erwarteten Geschwindigkeitsverlaufs (rote Linie) eines Tropfens in Abhängigkeit von der horizontalen Entfernung zur Elektrode. Im Schleppmodus („Modus 1“) sind nur Positionen in der linken Hälfte des Graphen ($du/dx > 0$) stabil. Das Verhalten von hypothetischen Tropfen an den eingezeichneten Punkten 1-9 wird im Haupttext beschrieben. 31

Abbildung 10: Beispiel eines Kraftsensors mit einem Messbereich im Bereich von Mikronewton. Die eigentliche Tastnadel vorne ist nur 2,5 mm lang. Bild aus [122]. 33

Abbildung 11: Links: Schnitt durch die CAD-Darstellung der Elektrodenhalterung. Grau dargestellt sind die Montagewürfel aus Aluminium mit einer Kantenlänge von 95 mm. Blau ist eine Anschlussbuchse für das Hochspannungskabel. Grün sind die beiden als Paar funktionierenden Polyamidhalterungen. In Rottönen dargestellt sind die Messinghalterung der Hochspannungselektrode sowie die Elektrode selbst, die aus Stahl gefertigt und austauschbar ist. Die elektrische Verbindung zwischen HV-Buchse und Elektrodenhalterung wurde über einen angelöteten Draht hergestellt. Hier nicht dargestellt sind Plexiglasscheiben, mit denen die seitlichen Öffnungen der Würfel verschlossen wurden. Rechts: Foto des Versuchsstandes. Der austauschbare Elektrodenkopf schwebt 3 mm über dem spiegelnden Metallsubstrat. Unter dem Substrathalter (Plexiglasblock) ist der Motor zu erkennen, mit dem die Proben horizontal unter der Elektrode verfahren werden können. Die Ausmaße der Hochspannungs-Sicherheitsabschirmung zur Elektrode sind erkennbar. 34

Abbildung 12: Von links nach rechts: wässriger Tropfen auf hydrophober Oberfläche, auf superhydrophober Oberfläche im Wenzel Zustand und im Cassie-Baxter Zustand..... 36

Abbildung 13: Schematische Darstellung der Abweichung einer Strömungsrandbedingung von der Wandhaftbedingung mit einer Sliplänge β . Abbildung aus [42]. 37

Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Slippery Liquid Infused Surface (SLIPS) (links) und einer Liquid Infused Surface (LIS) (rechts). Das feste Substrat ist schwarz, das ölige Schmiermittel violett und der Wassertropfen blau dargestellt. 38

Abbildung 15: Dehnung eines „festhängenden“ Tropfens hin zur Elektrode, statischer Zustand; die feste Oberfläche ist elektrisch geerdet, die Elektrode (oben) ist mit einem Potential von 6kV beaufschlagt. $V_d = 10 \mu\text{l}$, Fluid: H_2O . Der eingefügte Maßstabsbalken ist 1mm lang. 40

Abbildung 16: Schematische Darstellung der Herstellung einer SU-8 Form. Abbildung aus [126]. 41

Abbildung 17: Vakuumkammer zur CVD. Links ist der Anschluss zur Vakuumpumpe. Rechts ist der Zugang zur Bestückung der Kammer. Oben sind zwei Nadelventile mit Stahlbehältern zum gezielten Zudosieren von Silanen, Wasser oder anderen Chemikalien.	44
Abbildung 18: Reaktionsmechanismus der CVD-Silanisierung. Abbildung aus [58].	45
Abbildung 19: Wassertropfen auf FAS-silanisierter PDMS-Säulenoberfläche, Säulendurchmesser=Säulenabstand=30µm. Der Kontaktwinkel beträgt etwa 165-170°	45
Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der Position (blau) und der bereits geglättete Verlauf der zugehörigen Geschwindigkeit (rot) eines Wassertropfens auf einer superhydrophoben Säulenoberfläche.....	48
Abbildung 21: Links: Wassertropfen (10µl) auf SHS, angezogen von der Elektrode (oben am Bildrand). Rechts: Ebenfalls 10µl Wassertropfen auf derselben Oberfläche, etwa 40ms nach dem ersten Kontakt zur Elektrode. Der Kontakt ist auch bei einer Aufnahme rate von 1000 Bildern pro Sekunde nicht klar auf einem Bild zu erkennen, er kann also nur weniger als eine Millisekunde gedauert haben.....	49
Abbildung 22: Wassertropfen (10µl) auf der entstandenen Oberfläche. Es ist zu erkennen, dass die Tropfen nicht an der Oberfläche anhaften. Bei "Abwurf" des Tropfens aus einigen Millimetern Höhe springt er meist vom Substrat.....	53
Abbildung 23: Tropfen-Abrollgeschwindigkeiten auf einem um den Winkel α schräggestellten Substrat. Variiert wurde die Zeit, die das Silikonöl zuvor von dem senkrecht gestellten Substrat ablaufen konnte, wodurch reproduzierbar die Ölschichtdicke eingestellt wurde. Jeder Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert aus zehn Wiederholungen, die Fehlerbalken die zugehörige Standardabweichung. Parameter: $V_d = 5\mu\text{l}$, $\mu_d = 213\text{cP}$, $\alpha = 10^\circ$. Die durchgezogene Linie ist eine Fitkurve nach dem Modell $u_d = a + b \cdot \exp(c \cdot t_{\text{Ablauf}})$ mit $a=1,893$, $b=2,134$, $c=-0,01662$	55
Abbildung 24: Foto des Setups zur Ramanspektroskopie am FG Physics of Surfaces (TU Darmstadt).....	57
Abbildung 25: Ramanspektrum des Silikonöls der LIS mit einem Wassertropfen (über die Höhe gemittelte Werte). Die Wellenzahlen auf der Abszisse sind die inverse Wellenlänge der emittierten und detektierten Strahlung, auf der Ordinate ist die gemessene Intensität aufgetragen (die Einheit erlaubt nur relative, keine absolut quantitativen Aussagen). Es sind klar die Peaks zu erkennen bei 2906/cm (C-H Bindung), 491/cm (Si-O-Si Bindung) und der breite „Peak“ im Bereich um 3450/cm (O-H Bindung des Wassers) [122].	58
Abbildung 26: z-Scan durch einen Wassertropfen auf einer LIS. Rot und blau sind die Intensitäten der Methylgruppen ($2900 \pm 35/\text{cm}$) bzw. der Siloxanbindungen ($500 \pm 35/\text{cm}$) des Silikonöls, grün ist die gemessene Intensität des Wassers ($3350 \pm 250/\text{cm}$). Es wurden jeweils die Signalstärken im angegebenen Wellenzahlbereich aufintegriert. Der leichte Wiederanstieg und nur langsame Abfall der Wasserintensität nach der „Delle“ des Wassersignals unter dem Bereich der Ölschicht, also dort wo eigentlich nur festes Aluminium/Silizium sein sollte, wird mit den sehr guten Spiegeleigenschaften des Substrats erklärt, sodass hier quasi das mit zunehmendem Abstand schwächer werdende Spiegelbild des Wassertropfens vermessen wurde. Die Tiefenskala beginnt am	

Anfangspunkt der Messung; es gibt keinen Zusammenhang zwischen dem Wert der z-Koordinate und der Position des Substrats.....	59
Abbildung 27: Ergebnisse der NMR-Untersuchung einer Glas LIS. Dargestellt ist der relative Verlauf der räumlichen Konzentration von ^1H -Kernen, dabei zeigt die Ordinate die relative Signalstärke (relative Größe ohne Einheiten). Diese kommen im Silikonöl, nicht aber im Glas der Probe vor. Die z-Koordinate zeigt dabei senkrecht zur LIS nach „oben“ (der Schwerkraft entgegen).....	60
Abbildung 28: Position (blau) und Geschwindigkeit (rot) eines Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit (Einzeldurchlauf). Parameter: $V_d = 10\mu\text{l}$, $\text{cdGlycerin} = 80\%\text{vol}$, $h = 4\text{mm}$, $U = 4,2\text{kV}$, $\mu_d = 55\text{cP}$, $R = 2\text{mm}$	61
Abbildung 29: Geschwindigkeiten von mehreren gleichen Tropfen in Abhängigkeit vom horizontalen Abstand zur Elektrode. Jede Linie entspricht einem neuen experimentellen Durchlauf mit denselben Parametern: $U = 4,2\text{ kV}$, $V_d = 10\mu\text{l}$, $h = 4\text{ mm}$, $R = 2\text{ mm}$, $\mu = 55\text{ cP}$	62
Abbildung 30: Tropfengeschwindigkeiten in Abhängigkeit von dem horizontalen Abstand zur Elektrode. Die verschiedenen Linien repräsentieren unterschiedliche Durchläufe, die gepunktete Linie mit den „+“-Symbolen den Mittelwert dieser Versuche. Die Punkt-Symbole stellen die Ergebnisse einzelner Messungen mit der Schleppmethode dar. Eine gute Ähnlichkeit ist zu erkennen.....	63
Abbildung 31: In diesem doppellogarithmischen Graphen sind die Spitzengeschwindigkeiten von Wassertropfen verschiedener Volumen in Abhängigkeit von der jeweils angelegten Spannung. Die ungefüllten Symbole stehen für die Mittelwerte von jeweils acht Durchläufen, die Fehlerbalken für die zugehörigen Standardabweichungen. Die ausgefüllten Symbole zeigen den jeweiligen Maximalwert der Messgruppe an. Weitere experimentelle Parameter: $h = 4\text{ mm}$, $R = 2\text{ mm}$. Abbildung auch in [75].	64
Abbildung 32: Grundschemata der Vergleichsmethode: Die Reib- und Dämpfungskraft $FR(u)$ des Tropfens ist nur von seiner Geschwindigkeit (und von einigen fixen Parametern) abhängig. Ob ihr die Schwerkraft F_g oder eine elektrische Kraft F_{el} , x entgegenwirkt ist unerheblich.	69
Abbildung 33: Darstellung des Glycerolmoleküls in Valenzstrichschreibweise.....	70
Abbildung 34: Darstellung des Glykolmoleküls in Valenzstrichschreibweise.....	72
Abbildung 35: Doppellogarithmische Darstellung der Kalibrierkurve für Tropfen mit einem Volumen von $10\mu\text{l}$ und einer Viskosität von 55cP . Die verschiedenfarbigen Symbole repräsentieren Messungen an verschiedenen Tagen mit jeweils neuen, frisch präparierten Substraten. Abbildung auch in [75].	75
Abbildung 36: Darstellung der Horizontalkomponente der elektrischen Anziehungskraft zwischen Tropfen und Elektrode als Funktion des projizierten Abstandes. Die schwarzen Linien repräsentieren individuelle experimentelle Messungen, die rote Kurve ist der Mittelwert aus diesen Kurven, der dunkel hinterlegte Bereich zeigt die Breite der Standardabweichung der Mittelwertkurve. Experimentelle Parameter: $h = 4\text{mm}$; $R = 2\text{mm}$; $U = 4,2\text{kV}$; $V_d = 10\mu\text{l}$; $\mu_d = 55\text{cP}$	76

Abbildung 37: Bilderserie eines Wassertropfens bei Zünden eines Überschlagblitzes. Es ist erkennbar, dass zuerst eine Interaktion von Tropfen und Elektrode stattfindet, diese sich dann wieder zurückbildet und erst danach der Blitz gleichzeitig von der oberen Elektrode und von der Erdungselektrode neben dem Tropfen aus zündet. Die Aufnahmegeschwindigkeit lag bei 5000 Bildern pro Sekunde, d.h. der zeitliche Abstand zwischen den hier gezeigten unmittelbar aufeinanderfolgenden Bildern entspricht jeweils 0,2ms. Der Abstand zwischen Elektrode und Substrat beträgt 4 mm, die anliegende Spannung beträgt 5 kV, das Tropfenvolumen beträgt $10\ \mu\text{l}$.	77
Abbildung 38: Weitgehend stationärer Zustand eines Tropfens (90% Glycerin, $5\ \mu\text{l}$) nach Bildung einer vollständigen Brücke zwischen den Elektroden. Trotz weitgehender Beibehaltung der Gesamtform, gab es ständige, hochdynamische Wellen und Ausbuchtungen, die sich auf der Grenzfläche auf und ab bewegten, hier etwa zu sehen an der Ausbuchtung links oben, knapp unterhalb des Kontakts zur oberen Elektrode.	78
Abbildung 39: Ein $5\ \mu\text{l}$ Glycerintropfen (90%) etwa 1,2ms nach dem Punkt der größten Annäherung an die Elektrode. $U=4,17\text{kV}$, $h=3\text{mm}$	79
Abbildung 40: Sehr seltsame Tropfenverformung, stabil für etwa 3ms. Der Tropfen bestand hier nicht aus Wasser, sondern zu 90% aus Glycerin, wodurch es nicht zu einem (zerstörerischen) Blitz kam. $U=4\text{kV}$, $h=3\text{mm}$, $V=5\ \mu\text{l}$	79
Abbildung 41: Vergleich der Simulationsergebnisse mit starrem, halbkugelförmigem Tropfen (blau) und mit flexiblen Tropfen (rot).	80
Abbildung 42: Schema der Grenzflächenspannungen an der Wetting Ridge (braun dargestellt) am Tropfen (blau). Beim Extremfall eines sehr dünnen Ölfilms am Tropfenrand fallen die Oberflächenspannung des Silikonöls σ_o und die Grenzflächenspannung Öl-Wasser $\sigma_{d,o}$ zusammen. Ist die Oberflächenspannung des Tropfens σ_d dann immer noch größer, also $\sigma_d > \sigma_{d,o} + \sigma_o$, dann wird der Tropfen vollständig von einer (dünnen) Ölschicht überzogen.	82
Abbildung 43: Schema der in die Simulation übernommenen Größen des experimentellen Aufbaus. Abbildung auch in [75].	84
Abbildung 44: Beispielhaftes Gitter der Simulationszellen mit stark unterschiedlichen Größen in den verschiedenen Bereichen.	85
Abbildung 45: Graphische Darstellung des Simulationsergebnisses für eine einzelne Tropfenposition. Links oben ist die Elektrode sichtbar. Die schwarzen Pfeile außerhalb des Tropfens sind die Feldlinien des elektrischen Feldes, die Farbkonturen geben den (relativen) Verlauf des elektrischen Potentials an. Die roten Pfeile zeigen die Stärke der Maxwell Spannung auf die Grenzfläche des Tropfens, die rote Kontur ist eine (zwecks besserer Erkennbarkeit) verstärkte Darstellung der Abweichung der Form des Tropfens (schwarz) von der elektrisch nicht beeinflussten Kontur (also nur unter Einfluss der Schwerkraft). Im Innern des Tropfens sind schwarz die Stromlinien der Strömung dargestellt, die durch die rollende Bewegung auf dem Substrat entsteht. Die genutzten Parameter sind dieselben wie in Abbildung 46. Abbildung auch in [75].	86
Abbildung 46: Vergleich der experimentell beobachteten Tropfenkontur mit den simulierten Formen an drei verschiedenen Orten xC. Die blaue Linie markiert die Position der LIS.	

Die schwarz-weißen Bilder sind repräsentative Aufnahme mit den Parametern $U = 4,2 \text{ kV}$, $h = 4 \text{ mm}$, $R = 2 \text{ mm}$, $\text{cdGlycerol} = 80 \text{ \%wt}$. Die roten gestrichelten Linien sind die entsprechenden Simulationsergebnisse. Abbildung auch in [75]. 87

Abbildung 47: Die Konturen der Aufnahmen von 12 verschiedenen Experimenten für zwei verschiedenen Tropfenabstände ohne weitere Nachbearbeitung übereinandergelegt. Jede Aufnahme hat einen eigenen Linientyp oder eine eigene Farbe. Unterschiede zwischen den Durchläufen sind kaum zu erkennen. Jeweils links oben sind die exakt aufeinanderliegenden Silhouetten der Elektrode. Die Linien im Tropfen sind Reflektionen. An den seitlichen Rändern der Tropfen ist auf beiden Seiten eine kleine Ausbeulung zu sehen, hierbei handelt es sich um den Kontakt zur LIS; die scheinbare Fortführung der Grenzfläche darunter ist eine Spiegelung. 87

Abbildung 48: Verlauf der horizontalen elektrischen Anziehungskraft zwischen Tropfen und Elektrode als Funktion des horizontalen Abstands zwischen Elektrode und Tropfen. Vergleich zwischen experimentellen Daten und Simulation für einen repräsentativen Fall mit den Parametern $V_d = 10 \text{ }\mu\text{l}$, $U = 4,2 \text{ kV}$, $h = 4 \text{ mm}$, $R = 2 \text{ mm}$, $\text{cdGlycerol} = 80 \text{ \%wt}$. Die experimentellen Daten sind ein Mittelwert aus zehn voneinander unabhängigen Messungen, der graue Bereich symbolisiert die 1σ -Standardabweichung zwischen den Einzelmessungen und dem Mittelwert. Die schwarzen Punkte sind die Simulationsergebnisse für die jeweiligen x-Werte, die gestrichelte Linie ist eine stückweise lineare Interpolation zwischen den einzelnen Stützstellen. Die maximale Kraft von $12,7 \text{ }\mu\text{N}$ entspricht einer Tropfengeschwindigkeit von 5 mm/s . Abbildung auch in [75]. 88

Abbildung 49: Vergleich der Verläufe der Horizontalkräfte aus Experiment (schwarze durchgezogene Linie), Simulation (rote Punkte mit gestrichelter Linie) und theoretischer Herleitung (blau gepunktete Linie). Die verwendeten Parameter sind identisch mit denen aus Abbildung 48. 89

Abbildung 50: Schema der Abstoßung zwischen mehreren dielektrischen oder ionenhaltigen Tropfen im elektrischen Feld. Durch das äußere elektrische Feld richten sich die Dipole (Dielektrisches Fluid) und/oder die Ionen (ionische oder Ionenhaltige Flüssigkeit) entsprechend dieses Feldes aus und bauen so ein Gegenfeld im Tropfen auf, dass dem äußeren Feld entgegenwirkt. Der Mechanismus ähnelt dem des faradayschen Käfigs. Die ausgerichteten Dipole (linker Tropfen) wirken hier in Summe wie ein großer Dipol und können durch die rechte Abbildung ersetzt werden. Die untere Elektrode ist hier isoliert dargestellt, wie beim EWOD. Ohne Isolierung verhält sich das System ähnlich, lediglich der Zu- oder Abfluss von Ionen durch Elektrolyse wäre dann möglich. Die Ladung an der Spitze des Tropfens (egal ob durch Dipole oder durch Ionen) bleibt qualitativ gleich. ... 91

Abbildung 51: Vier $5 \text{ }\mu\text{l}$ Wassertropfen auf einer nach rechts bewegten LIS, $h=4\text{mm}$, $R=2\text{mm}$, $U=4,4\text{kV}$. Die Tropfen werden alle zur Elektrode gezogen und von dieser „mitgeschleift“, jedoch verhindert die gegenseitige Abstoßung eine Koaleszenz. Bemerkenswert ist, dass der linke Tropfen sogar von den anderen Tropfen auf einer Position noch vor der zentralen Position (markiert durch die grüne gestrichelte Linie, senkrecht zur LIS) unter der Elektrode von den anderen, geschleppten Tropfen vorangeschoben wird. 92

Abbildung 52: Schnittdarstellung des Teststandes für die Multidrop-Kondensationsversuche. Schwarz dargestellt ist der Block aus Polyoxymethylen zum Berührungsschutz aller

(eventuell auch ungewollt) spannungsführenden Teile, in dem auch Kanäle zur Zuführung des Kühlmittels zur grau dargestellten Aluminiumplatte mit Kühlkanälen, auf dem der blau dargestellte Siliziumwafer mit leitenden Metallklemmen befestigt ist. Die Aluminiumgrundplatte ist mit 12 Schrauben mit dem POM-Block verbunden, um durch die Pressung der beiden Teile aneinander eine Abdichtung der Kühlkanäle zu gewährleisten. Darauf gesetzt ist ein Ring (weiß dargestellt) als Abstandshalter aus lasergesintertem Polyamid. Darauf wird mit Klammern (grau), ebenfalls aus Polyamid, der ITO-Glaswafer (gelb) gehalten. Die (hier nicht dargestellten) Schrauben der Halterungen sind aus Polyamid, um keine leitenden Verbindungen nahe der Hochspannungselektrode zu verwenden. Nicht dargestellt sind der darüber befindliche 45° -Spiegel, die Kamera sowie die Beleuchtung. Der Siliziumwafer (blau) hat einen Durchmesser von 100mm. 94

Abbildung 53: Foto des Teststandes für die Multidrop-Kondensationsversuche. Die obere ITO-Elektrode ist wegen ihrer Durchsichtigkeit praktisch nicht zu sehen. Auf dem spiegelnden Aluminiumbesputterten Siliziumwafer sind einige Tropfen abgesetzt. Außen sind die Zu- und Abflüsse des Kühlwassers sichtbar. 95

Abbildung 54: Links: Grundschemata der Elektroosmose. Rechts: Grundschemata der "verbesserten Elektroosmose". Jeweils blau dargestellt ist das transportierte wässrige Fluid der Strömung. Im Randbereich der grau dargestellten, festen Wand sind Wandladungen erkennbar (negativ). Die (positiven) Gegenladungen in der Flüssigkeit werden von externen elektrischen Feld mit der Spannungsquelle U nach rechts bewegt (ueof). Im rechten Fall sind die Luftpolster des Cassie-Baxter Zustandes dargestellt, in denen durch zusätzliche Elektroden ein sekundäres Feld aufgebaut wird. Die elektrische Doppelschicht an der Luft-Wasser Grenzfläche schirmt dieses ab, wodurch auch hier Ladungen bereitstehen, die als Wirkungspunkte für das primäre elektrische Feld den verbesserten Fluidtransport ermöglichen. Abbildung leicht verändert nach [11]. 99

Abbildung 55: Analytische Vorhersage der Steigerungsfaktoren für den verbesserten Elektroosmotischen Fluss. σ_f/σ_w beschreibt die elektrische Ladung der Grenzfläche der SHS relativ zur Ladung im Fluid an der festen Wand (durch das natürliche Zeta-Potential). Werte im Bereich bis 0,1 sind real zu erwarten. a beschreibt den Anteil der Grenzfläche an der gesamten (projizierten) Oberfläche, d.h. bei $a = 0$ handelt es sich um eine flache, feste Wand, bei $a = 1$ ist die Wand vollständig von einem Cassie-Baxter-Luftpolster bedeckt. Entnommen aus [103]. 99

Abbildung 56: CAD-Darstellung der Kernelemente des aEOF-PIV Teststandes: Links im Zusammenbau, rechts nur der innere Strömungskasten mit SHS auf dem Wafer. Im Inneren des Strömungskastens hinter dem Beobachtungsfenster ist das Flächenelement mit der SHS zu erkennen. Die blau-transparente Brücke enthält Gewindebohrungen, von denen aus mit langen Madenschrauben die nötige Dichtpressung zwischen Strömungskasten und SU-8 Lack auf dem Wafer erzeugt werden kann. 104

Abbildung 57: Foto des PIV-Teststandes: Zu erkennen ist die Hochgeschwindigkeitskamera, von der aus das Fernfeldobjektiv durch das Fenster die Strömung im Strömungskasten beobachtet. Im Hintergrund der Laser (mit angebaute Kühler), dessen Licht über mehrere Spiegel von oben durch eine Öffnung in der Brücke den Lichtschnitt im

Fluidvolumen erzeugt. Zusätzlich sind hier noch zwei flexible Lichtleiter einer Kaltlichtquelle angeschlossen, mit der eine Beleuchtung etwa für Kalibrierungsaufgaben ermöglicht wurde. Aus Sicherheitsgründen ist der gesamte Aufbau in einem lasersfesten Kasten untergebracht. Im rechten Bild ist die fluoreszierende Ebene aus Tracerpartikeln sichtbar, die im Laserschnitt sichtbar werden..... 105

Abbildung 58: Ausschnitt aus der Strömung im Kanal. Der beobachtete Bereich ist etwa 1cm breit. Die primären EOF-Elektroden befinden sich links und rechts außerhalb des Sichtbereichs, die SHS am Boden, unten im Bild. Es wurden drei konsekutive Bilder bei einer Aufnahmefrequenz von 30 Bildern pro Sekunde übereinandergelegt, sodass ein Eindruck der multidirektionalen Strömung im Zeitraum einer Zehntelsekunde entsteht. Die Strömung ist stark instationär, so „rollt“ der Wirbel links im Bild innerhalb von wenigen Sekunden durch den beobachteten Bereich. Die obere helle Linie wird vom Wasserfüllstand gebildet, die untere Linie heller Punkte besteht aus am Boden des Behälters anhaftenden Tracerpartikeln. 106

Abbildung 59: Aufsicht auf eine FAS-silanisierte SHS aus PDMS. Der Durchmesser der einzelnen Säulen beträgt $30\mu\text{m}$, der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Säulen $60\mu\text{m}$. Die hellen Punkte im Bild sind reflektierende Partikel zur PIV-Analyse der Geschwindigkeiten, Durchmesser je $1\mu\text{m}$. Der Anteil der freien Oberfläche (Cassie Zustand, Wasser-Luft Grenzfläche) an der projizierten Gesamtfläche beträgt 86%. Die Höhe der Säulen (senkrecht zur Bildebene) beträgt $30\mu\text{m}$ 107

Abbildung 60: Unterseite des mikrofluidischen Chips. Die Blickrichtung entspricht der des Mikroskops. Es sind drei fluidisch voneinander getrennte Testkanäle vorhanden. Die matte, quadratische Fläche ist das Säulenfeld, das die superhydrophoben Eigenschaften besitzt. Unmittelbar dahinter ist die Aluminiumfolie zu erkennen, die als Sekundärelektrode die Grenzflächen laden soll. 109

Abbildung 61: Inverses Mikroskop mit aufgelegtem Mikrofluidikchip. Die Beobachtung erfolgt von unten, die Objekte über dem beobachteten Objekt dienen einer möglichen Durchleuchtung des Objekts (Hellfeldmikroskopie). 109

Abbildung 62: Oberseite desselben Chips wie in Abbildung 61. An der Aluminiumfolienelektrode ist die dünne PDMS-Folie erkennbar, in der sich (hier verdeckt) das superhydrophobe Säulenfeld befindet. 110

Abbildung 63: Schematische Darstellung der Grenzflächenladungsumkehr beim Einsatz von Wechselstrom und der daraus jeweils folgenden Strömungsgeschwindigkeit. 111

Abbildung 64: Kondensattropfen am Boden des SHS-Säulenfeldes (Cassie-Zustand)..... 113

Abbildung 65: Oben: Ausschnitt der superhydrophoben Rillenoberfläche. Die Breite des Bildes beträgt $124\mu\text{m}$. Die horizontalen Abmessungen und Positionen dieser Aufnahme stimmen mit denen des Auswertungsdiagramms darunter überein. In der Mitte des Bildes befindet sich ein Steg zwischen zwei Rillen (links und rechts). In den Rillen herrscht ein Cassie-Baxter Zustand. Im Experiment liegt eine Wechselspannung an (20 Hz, 100 V), wobei der alternierende Pol „unten“ und die Erdung im Bild „oben“ positioniert ist. Die Gate-Elektrode wird synchron mit -1000 V beaufschlagt, d.h. wenn „unten“ ein positives Potential anliegt, ist die Gate-Elektrode negativ geladen, wodurch an der Grenzfläche

positive Ladungen erzeugt werden. Auf der Grenzfläche, d.h. auf den Rillen müsste sich eine Strömung nach oben einstellen. Statt dessen gibt es auf der Breite der Rille eine deutliche Strömung nach unten, nur im sehr schmalen Übergangsbereich zwischen Rille und Steg gibt es ein sehr schmales, sehr schnelles Strömungsband nach oben. 115

Abbildung 66: Bahnlinien der Partikel derselben Aufnahmen wie in Abbildung 66. Es wurden 15 Bilder übereinandergelegt, bei 75 ms pro Aufnahme ergibt sich so eine zeitliche Länge der Linien von 1,125 s. 116

Abbildung 67: Der modellhafte Mechanismus der vermuteten Surfactantströmung.
A: Ursprungszustand im Cassie-Zustand, keine Strömung. B: Eine initiale Strömung über der Luft-Wasser Grenzfläche schiebt Surfactants am Ende der Grenzfläche zusammen. Die verdichteten Surfactants senken lokal die Grenzflächenspannung, was zu einer Marangonispannung auf der Grenzfläche in Richtung der größeren Oberflächenspannung führt, was in einer Marangoniströmung resultiert. Abbildung aus [117]. 118

Abbildung 68: Aufsicht-Schema einer Dipol-Strömung über einer superhydrophoben Oberfläche im Cassie-Baxter-Benetzungszustand. Der rote Kreis stellt die negativ geladene Gate-Elektrode dar, die blaue und grüne Elektrode liefern das primäre Feld. Die schwarzen Linien sind Stromlinien. Werden Primär- und Gate-Elektroden synchronisiert mit Wechselspannung beaufschlagt, so ist der induzierte elektroosmotische Fluss die einzige verbleibende Strömung. Durch die geringe Ausdehnung der Gate-Elektrode dient die aEOF-Strömung auf ihr als Antrieb einer Dipolströmung. Gate-Elektrodengrößen von unter einem Millimeter sind praktikabel, bei Kanallängen und -Breiten (Primärelektrodenabstand) von über einem Zentimeter. 120



Literaturverzeichnis

- [1] D. Quere, „Non-sticking drops,“ *Reports on Progress in Physics*, 2005.
- [2] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry und P. Roach, „Porous materials show superhydrophobic to superhydrophilic switching,“ *Chemical Communications*, 2005.
- [3] G. Manukyan, J. M. Oh, D. Van Den Ende, R. G. Lammertink und F. Mugele, „Electrical switching of wetting states on superhydrophobic surfaces: A route towards reversible Cassie-to-Wenzel transitions,“ *Physical Review Letters*, 2011.
- [4] Z. Wang und J. Zhe, „Recent advances in particle and droplet manipulation for lab-on-a-chip devices based on surface acoustic waves,“ *Lab on a Chip*, Bd. 11, pp. 1280-1285, 2011.
- [5] D. W. Pilat, P. Papadopoulos, D. Schäffel, D. Vollmer, R. Berger und H. J. Butt, „Dynamic measurement of the force required to move a liquid drop on a solid surface,“ *Langmuir*, 2012.
- [6] M. Washizu, „Electrostatic actuation of liquid droplets for microreactor applications,“ *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1998.
- [7] A. Wixforth, C. Strobl, C. Gauer, A. Toegl, J. Scriba und Z. V. Guttentberg, „Acoustic manipulation of small droplets,“ *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004.
- [8] D. G. Grier, „A revolution in optical manipulation,“ *Nature*, 2003.
- [9] K. Ichimura, S. Oh und M. Nakagawa, „Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface,“ *Science*, Bd. 288, Nr. 5471, p. 1624, 2 Jun 2000.
- [10] R. Piazza und A. Parola, „Thermophoresis in colloidal suspensions,“ *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008.
- [11] C. Steffes, T. Baier und S. Hardt, „Enabling the enhancement of electroosmotic flow over superhydrophobic surfaces by induced charges,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011.
- [12] L. Rayleigh, „Measurements of the amount of oil necessary to check the motions of camphor upon water,“ *Proceedings of the Royal Society of London*, 1889.
- [13] T. Omori, „Apperent and microscopic dynamic contact angles in confined flows,“ *Physics of Fluids*, p. 112107, 2017.
- [14] D. Ausserre, A. Picard und L. Leger, „Existence and Role of the Precursor Film in the Spreading of Polymer Liquids,“ *Physical Review Letters*, Bd. 57, Nr. 21, 1986.
- [15] A. Quinn, R. Sedev und J. Ralston, „Contact angle saturation in electrowetting,“ *Journal of Physical Chemistry B*, 2005.
- [16] F. Mugele, „Fundamental challanges in electrowetting: from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics,“ *Soft Matter*, pp. 3377-3384, 2009.
- [17] J. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, Berlin: de Gruyter, 1983.
- [18] R. Engelbrecht, *Journal of Applied Physics*, p. 3421, 1974.
- [19] A. Staicu und F. Mugele, „Electrowetting-induced oil film entrapment and instability,“ *Physical Review Letters*, 2006.
- [20] J. Hong, J. K. Park, B. Koo, K. H. Kang und Y. K. Suh, „Drop transport between two non-parallel plates via AC electrowetting-driven oscillation,“ *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2013.
- [21] D. Caputo, G. De Cesare, N. Lovecchio, R. Scipinotti und A. Nascetti, „Electrowetting-on-dielectric system based on polydimethylsiloxane,“ in *Proceedings of the 2013 5th IEEE International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces, IWASI 2013*, 2013.
- [22] T. B. Jones, „On the relationship of dielectrophoresis and electrowetting,“ *Langmuir*, 2002.
- [23] W. J. Doak, J. P. Donovan und P. R. Chiarot, „Deflection of continuous droplet streams using high-voltage dielectrophoresis,“ *Experiments in Fluids*, 2013.

-
-
- [24] T. Ishiwata und K. Sakai, „Non-contact acceleration and deceleration of flying micro droplets,“ *Applied Physics Letters*, 2012.
- [25] Y. Ai und B. L. Marrone, „Droplet translocation by focused surface acoustic waves,“ *Microfluidics and Nanofluidics*, 2012.
- [26] R. Singh und V. Bhethanabotla, „Enhancement of acoustic streaming induced flow on a focused surface acoustic wave device: Implications for biosensing and microfluidics,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 107, Nr. 2, 2010.
- [27] M. Rocha-Gaso und A. Arnau-Vives, „Surface Generated Acoustic Wave Biosensors for Detection of Pathogens: A Review,“ *Sensors*, Bd. 9, Nr. 7, pp. 5740-5769, 2009.
- [28] H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*, 2008.
- [29] Mathworks Inc., „MATLAB 2017b,“ Natick, Massachusetts, USA, 2017.
- [30] J. Zhang, J. Li und Y. Han, „Superhydrophobic PTFE surfaces by extension,“ *Macromolecular Rapid Communications*, 2004.
- [31] M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons und G. A. Korba, „Surface modification of polypropylene with CF₄, CF₃H, CF₃Cl, and CF₃Br plasmas,“ *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 2005.
- [32] A. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, 5th Hrsg., John Wiley & Sons, 1990.
- [33] A. B. Cassie und S. Baxter, „Wettability of porous surfaces,“ *Transactions of the Faraday Society*, 1944.
- [34] E. Y. Bormashenko, *Wetting of Real Surfaces*, De Gruyter, 2018.
- [35] C. H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C. M. Ho und C. J. Kim, „Effective slip and friction reduction in nanograted superhydrophobic microchannels,“ *Physics of Fluids*, 2006.
- [36] K. Fukagata, N. Kasagi und P. Koumoutsakos, „A theoretical prediction of friction drag reduction in turbulent flow by superhydrophobic surfaces,“ *Physics of Fluids*, 2006.
- [37] J. P. Zhao, X. D. Du und X. H. Shi, „Experimental research on friction-reduction with super-hydrophobic surfaces,“ *Journal of Marine Science and Application*, 2007.
- [38] J. P. Rothstein, „Slip on Superhydrophobic Surfaces,“ *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2010.
- [39] C. Lee, C. H. Choi und C. J. Kim, „Structured surfaces for a giant liquid slip,“ *Physical Review Letters*, 2008.
- [40] J. Ou, B. Perot und J. P. Rothstein, „Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces,“ *Physics of Fluids*, 2004.
- [41] Joonwon Kim und Chang-Jin Kim, „Nanostructured surfaces for dramatic reduction of flow resistance in droplet-based microfluidics,“ 2003.
- [42] E. Lauga, M. Brenner und H. Stone, „Microfluidics: The No-Slips Boundary Condition,“ in *Handbook of Experimental Fluid Mechanics*, C. Tropea, A. Yarin und J. Foss, Hrsg., New York, 2007, pp. 1219-1240.
- [43] S. Moulinet und D. Bartolo, „Life and death of a fakir droplet: Impalement transitions on superhydrophobic surfaces,“ *European Physical Journal E*, 2007.
- [44] E. Sogaard, N. K. Andersen, K. Smistrup, S. T. Larsen, L. Sun und R. Taboryski, „Study of transitions between wetting states on microcavity arrays by optical transmission microscopy,“ *Langmuir*, 2014.
- [45] J. Song, W. Xu, X. Liu, Y. Lu, Z. Wei und L. Wu, „Ultrafast fabrication of rough structures required by superhydrophobic surfaces on Al substrates using an immersion method,“ *Chemical Engineering Journal*, 2012.
- [46] J. Song, W. Xu, Y. Lu, X. Liu, Z. Wei und J. Sun, „Fabrication of superhydrophobic surfaces with hierarchical rough structures on Mg alloy substrates via chemical corrosion method,“ *Micro & Nano Letters*, 2012.
- [47] Y. Lu, S. Sathasivam, J. Song, F. Chen, W. Xu, C. J. Carmalt und I. P. Parkin, „Creating superhydrophobic mild steel surfaces for water proofing and oil-water separation,“ *Journal of Materials Chemistry A*, 2014.

-
- [48] Y. Lu, J. Song, X. Liu, W. Xu, Y. Xing und Z. Wei, „Preparation of superoleophobic and superhydrophobic titanium surfaces via an environmentally friendly electrochemical etching method,“ *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Bd. 1, Nr. 1, pp. 102-109, 7 1 2013.
- [49] Zitzmann GmbH, „FotoPlot Informationen - Zitzmann GmbH,“ [Online]. Available: <https://www.zitzmann-gmbh.de/de/fotoplot/spezifikation-arbeitsweise/index.html>.
- [50] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud und P. Vettiger, „SU-8: A low-cost negative resist for MEMS,“ *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1997.
- [51] F. Chollet, „SU-8: Thick Photo-Resist for MEMS,“ 2018. [Online]. Available: <http://memscyclopedia.org/su8.html>.
- [52] D. W. Schubert und T. Dunkel, „Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution,“ *Materials Research Innovations*, 2003.
- [53] E. Sollier, C. Murray, P. Maoddi und D. DiCarlo, „Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections,“ *Lab on a Chip*, Nr. 11, pp. 3752-3765, Oct 2011.
- [54] Dow Company, „Sylgard 184 Technical Data Sheet,“ [Online]. Available: <https://consumer.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/11/11-31/11-3184-sylgard-184-elastomer.pdf>.
- [55] D. Ortiz-Acosta und C. Densmore, „Sylgard Cure Inhibition Characterization,“ *Los Alamos Report*, 2532.
- [56] D. T. Eddington, J. P. Puccinelli und D. J. Beebe, „Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane,“ *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2006.
- [57] T. M. Mayer, M. P. de Boer, N. D. Shinn, P. J. Clews und T. A. Michalske, „Chemical vapor deposition of fluoroalkylsilane monolayer films for adhesion control in microelectromechanical systems,“ *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2000.
- [58] G. Y. Jung, Z. Li, W. Wu, Y. Chen, D. L. Olynick, S. Y. Wang, W. M. Tong und R. S. Williams, „Vapor-phase self-assembled monolayer for improved mold release in nanoimprint lithography,“ *Langmuir*, 2005.
- [59] H. Chen, Z. Yuan, J. Zhang, Y. Liu, K. Li, D. Zhao, S. Li, P. Shi und J. Tang, „Preparation, characterization and wettability of porous superhydrophobic poly (vinyl chloride) surface,“ *Journal of Porous Materials*, 2009.
- [60] Y. Yoshikawa, A. Takagi und M. Kato, „Indirect Determination Of Vapor-Liquid Equilibria by a Small Ebulliometer. Tetrahydrofuran-Alcohol Binary Systems,“ *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1980.
- [61] J. T. Hirvi und T. A. Pakkanen, „Molecular dynamics simulations of water droplets on polymer surfaces,“ *Journal of Chemical Physics*, 2006.
- [62] B. Rofman, S. Dehe, M. Bercovici und S. Hardt, „Expanding the Cassie to Wenzel Transition on Highly Stable superhydrophobic Surfaces,“ in *Harrington Symposium Physics of Microfluidics*, Austin, TX, 2019.
- [63] G. Taylor, „Disintegration of water drops in an electric field,“ *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1964.
- [64] A. Eifert, D. Paulssen, S. N. Varanakkottu, T. Baier und S. Hardt, „Simple Fabrication of Robust Water-Repellent Surfaces with Low Contact-Angle Hysteresis Based on Impregnation,“ *Advanced Materials Interfaces*, 2014.
- [65] Sigma-Aldrich / Merck KgA, „Sicherheitsdatenblatt - Silicone Oil,“ 2018.
- [66] J. W. Krumpfer und T. J. McCarthy, „Rediscovering silicones: "unreactive" silicones react with inorganic surfaces,“ *Langmuir*, 2011.
-

-
-
- [67] E. McCafferty und J. P. Wightman, „Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method,“ *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS Surf. Interface Anal.*, 1998.
- [68] Microchemicals GmbH, „MicroChemicals Silizium, Quarz-, Glas- und Fused Silica Wafer,“ [Online]. Available: https://www.microchemicals.com/fileadmin/waferListCombined/wafer_fz_si_4_zoll_de.html#wafer_jump.
- [69] E. Chan, A. Hubbard, S. Sane und Y.-F. Maa, „Syringe Siliconization Process Investigation and Optimization,“ *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology*, 2012.
- [70] T. Mundry, „Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspackmitteln - Analytische Studien eines Produktionsprozesses,“ 1999.
- [71] V. G. Pol, S. V. Pol, A. Gedanken, S. H. Lim, Z. Zhong und J. Lin, „Thermal decomposition of commercial silicone oil to produce high yield high surface area SiC nanorods,“ *Journal of Physical Chemistry B*, 2006.
- [72] Z. Shen, C. Hou, S. Liu und Z. Guan, „Micro-nanostructured silicone-carbon composite coatings with superhydrophobicity and photoluminescence prepared by oxidative chemical vapor deposition,“ *Journal of Applied Polymer Science*, 2014.
- [73] M. J. Kreder, D. Daniel, A. Tetreault, Z. Cao, B. Lemaire, J. V. Timonen und J. Aizenberg, „Film Dynamics and Lubricant Depletion by Droplets Moving on Lubricated Surfaces,“ *Physical Review X*, 2018.
- [74] D. Daniel, J. V. Timonen, R. Li, S. J. Velling und J. Aizenberg, „Oleoplaning droplets on lubricated surfaces,“ *Nature Physics*, 2017.
- [75] N. Sinn, M. Schür und S. Hardt, „No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 114, p. 213704, 2019.
- [76] A. Eifert, J. Petit, T. Baier, E. Bonaccorso und S. Hardt, „Inscribing wettability gradients onto polymer substrates with different stiffness using corona discharge in point-to-plane geometry,“ *Applied Surface Science*, 2015.
- [77] J. Kim, M. K. Chaudhury und M. J. Owen, „Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomer Exposed to Partial Electrical Discharge Jongsoo,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000.
- [78] J. Kim, M. K. Chaudhury, M. J. Owen und T. Orbeck, „The mechanisms of hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane elastomers exposed to partial electrical discharges,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 244, Nr. 1, pp. 200-207, 2001.
- [79] U. Little, F. Buchanan, E. Harkin-Jones, B. Graham, B. Fox, A. Boyd, B. Meenan und G. Dickson, „Surface modification of poly(epsilon-caprolactone) using a dielectric barrier discharge in atmospheric pressure glow discharge mode,“ *Acta Biomaterialia*, 2009.
- [80] D. Choi und D. S. Kim, „A zeta-pipet tip to reduce the spontaneously induced electrical charge of a dispensed aqueous droplet,“ *Langmuir*, 2014.
- [81] N. Gavish und K. Promislow, „Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration,“ *Arxiv*, 2012.
- [82] N. Gavish und K. Promislow, „Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration: A microfield approach,“ *Physical Review E*, 2016.
- [83] The Soap and Detergent Association, „Physical Properties of Glycerine and Its Solutions,“ New York, 1963.
- [84] I. Newton, *Philosophiae naturalis principia mathematica*, London, 1726.
- [85] U.S. Secretary of Commerce, „NIST Chemistry Webbook,“ 2018. [Online].
- [86] D. G. Archer und P. Wang, „The Dielectric Constant of Water and Debye Hückel Limiting Law Slopes,“ *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1990.
- [87] T. S. Light, S. Licht, A. C. Bevilacqua und K. R. Morash, „The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water,“ *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004.

-
- [88] The Soap and Detergent Association, „Glycerine: An Overview,“ *Chem Soc Monogr.* 1953, 1990.
- [89] A. Keiser, L. Keiser, C. Clanet und D. Quere, „Drop friction on liquid-infused materials,“ *Soft Matter*, 2017.
- [90] COMSOL, „Introduction to COMSOL Multiphysics 5.4,“ *Manual*, 2018.
- [91] A. Wu und N. Miljkovic, „Droplet Cloaking Imaging and Characterization,“ *J. Heat Transfer*, Bd. 140, Nr. 3, p. 030902, 2018.
- [92] C. Semperebon, G. McHale und H. Kusumaatmaja, „Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces,“ *Soft Matter*, 2017.
- [93] D. J. Preston, Z. Lu, Y. Song, Y. Zhao, K. L. Wilke, D. S. Antao, M. Louis und E. N. Wang, „Heat Transfer Enhancement during Water and Hydrocarbon Condensation on Lubricant Infused Surfaces,“ *Scientific Reports*, 2018.
- [94] S. Anand, A. T. Paxson, R. Dhiman, J. D. Smith und K. K. Varanasi, „Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces,“ *ACS Nano*, 2012.
- [95] R. Xiao, N. Miljkovic, R. Enright und E. N. Wang, „Immersion condensation on oil-infused heterogeneous surfaces for enhanced heat transfer,“ *Scientific Reports*, 2013.
- [96] C. P. Fredlake, D. G. Hert, C.-W. Kan, T. N. Chiesl, B. E. Root, R. E. Forster und A. E. Barron, „Ultrafast DNA sequencing on a microchip by a hybrid separation mechanism that gives 600 bases in 6.5 minutes,“ *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008.
- [97] S. Bhansali und A. Vasudev, MEMS for biomedical applications, 2012.
- [98] T. M. Squires und M. Z. Bazant, „Induced-charge electro-osmosis,“ *Journal of Fluid Mechanics*, 2004.
- [99] E. J. Van Der Wouden, D. C. Hermes, J. G. Gardeniers und A. Van Den Berg, „Directional flow induced by synchronized longitudinal and zeta-potential controlling AC-electrical fields,“ *Lab on a Chip*, 2006.
- [100] R. Schasfoort, S. Schlautmann und A. v.d.Berg, „Field-Effect Flow Control for Microfabricated Fluidic Networks,“ *Science*, Bd. 286, Nr. 5441, 1999.
- [101] D. Mampallil Augustine und H. v.d.Ende, „Electroosmotic shear flow in microchannels,“ *Journal of colloid and interfacial science*, Bd. 390, Nr. 1, 2013.
- [102] N. Vourdas, A. Tserepi, A. G. Boudouvis und E. Gogolides, „Plasma processing for polymeric microfluidics fabrication and surface modification: Effect of superhydrophobic walls on electroosmotic flow,“ *Microelectronic Engineering*, 2008.
- [103] C. Schönecker und S. Hardt, „Electro-osmotic flow along superhydrophobic surfaces with embedded electrodes,“ *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2014.
- [104] C. Schönecker, T. Baier und S. Hardt, „Influence of the enclosed fluid on the flow over a microstructured surface in the Cassie state,“ *Journal of Fluid Mechanics*, 2014.
- [105] C. Schönecker und S. Hardt, „Assessment of drag reduction at slippery, topographically structured surfaces,“ *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015.
- [106] C. Schönecker, „Flow phenomena at microstructured surfaces,“ 2013.
- [107] H.-J. Butt, K. Graf und M. Kappl, *Physics and Chemistry of Surfaces*, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [108] J. Ou und J. P. Rothstein, „Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces,“ *Physics of Fluids*, 2005.
- [109] T. M. Squires, „Electrokinetic flows over inhomogeneously slipping surfaces,“ *Physics of Fluids*, 2008.
- [110] D. M. Huang, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert und L. Bocquet, „Massive amplification of surface-induced transport at superhydrophobic surfaces,“ *Physical Review Letters*, 2008.
- [111] C. Meinert, S. Wereley und J. Santiago, „PIV measurements of a microchannel flow,“ *Experiments in Fluids*, Bd. 414, 1999.

-
-
- [112] E. H. Hardy, A. Zygar, M. D. Zeidler, M. Holz und F. D. Sacher, „Isotope effect on the translational and rotational motion in liquid water and ammonia“, *Journal of Chemical Physics*, 2001.
- [113] A. Adamczyk und L. Rimai, „2-Dimensional particle tracking velocimetry (PTV): Technique and image processing algorithms“, *Experiments in Fluids*, Bd. 373, 1988.
- [114] R. Morrow, D. R. McKenzie und M. M. M. Bilek, „The time-dependent development of electric double-layers in saline solutions“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006.
- [115] C. Lv, P. Hao, X. Zhang und F. He, „Dewetting Transitions of Dropwise Condensation on Nanotexture-Enhanced Superhydrophobic Surfaces“, *ACS Nano*, 2015.
- [116] G. Liu, L. Fu, A. V. Rode und V. S. Craig, „Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces: Exploiting the Wenzel-to-Cassie transition“, *Langmuir*, 2011.
- [117] F. Peaudecerf, J. Landel, R. Goldstein und P. Luzzatto-Fegiz, „Traces of surfactants can severely limit the drag reduction of superhydrophobic surfaces“, *PNAS*, Bd. 114, Nr. 28, p. 7254, 2017.
- [118] D. Rosso, D. L. Huo und M. K. Stenstrom, „Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer“, *Chemical Engineering Science*, 2006.
- [119] A. C. Schmidt, A. A. Jensen, A. U. Clausen, O. Kamstrup und D. Postlethwaite, „A Comparative Life Cycle Assessment of Building Insulation Products made of Stone Wool, Paper Wool and Flax: Part 1: Background, Goal and Scope, Life Cycle Inventory, Impact Assessment and Interpretation“, *International Journal of Life Cycle Assessment*, Bd. 9, Nr. 1, pp. 53-66, 2004.
- [120] S. Schabel, „Bauen mit Papier: Neue Anwendungen für einen vielfältigen Werkstoff“, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, Bd. 145, Nr. 12, p. 822, 2017.
- [121] Kröling, Fleckenstein, Nubbo, Endres, Miletzky und Schabel, „Non-Woven and Paper Based Epoxy Composites“, *Das Papier*, 2014.
- [122] Y. Y. S. HORIBA, „Raman Data and Analysis“, [Online]. Available: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>. [Zugriff am 06.06.2019].
- [123] R. Götzinger und S. Schabel, „Highly oriented paper for paper based construction materials“, in *Progress in Paper Physics Seminar*, Darmstadt, 2018, p. 26.
- [124] Femtotools, „Femtotools FT-S100-TP Produktdatenbroschüre“, [Online]. Available: https://www.femtotools.com/fileadmin/pdf/Product_Brochures/FT-MTA02_Broschure.pdf. [Zugriff am 06.06.2019].
- [125] M. Ahola und S. Schabel, „Advances in the development of natural fibre foams as thermal insulation in building and construction industry“, in *EUFOAM*, 2018.
- [126] S. C. f. M. Education, „Photolithography Overview for MEMS“, 2017. [Online]. Available: http://www.scme-nm.org/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=86&Itemid=226. [Zugriff am 06.06.2019].

